

Agraïments

Dono les gràcies a tots aquells que m'han ajudat a dur a terme aquest treball final de carrera, especialment a l'empresa Miguel Torres per donar-me l'oportunitat de desenvolupar-lo. També vull agrair el suport que m'han donat en tot moment els companys del Departament de Mediambient: Xavier Sort, Ramon Nomen i Quim Mach.

Agraeixo també la tutoria de la Teresa Balanyà, que m'ha orientat i m'ha aconsellat en tot moment.

Gràcies.

EL TOC COM A PARÀMETRE DE DECISIÓ D'ABOCAMENT D'UNA INDÚSTRIA

VITIVINÍCOLA

Autora: Roset i Roldan, Anna

Tutoria: Balanyà i Martí, Teresa

Sort i Camañes, Xavier

Resum

L'empresa vitivinícola Miguel Torres S. A. presenta un grau de complexitat força alt en la gestió dels seus abocaments, que fa que la determinació de la càrrega contaminant de les aigües depurades resulti imprescindible. La substitució de les metodologies actualment emprades, DQO (Demanda Química d'Oxigen), i MES (Matèries En Suspensió), per altres més ràpides com el TOC (Carboni Orgànic Total) i la terbolesa respectivament, pot servir per agilitzar aquesta gestió. Fins i tot, a partir de la mesura en continu del TOC podria aconseguir-se l'automatització de la gestió dels abocaments. No obstant, el TOC i la terbolesa no apareixen a les normatives vigents sobre límits d'abocament i per tant, cal trobar la relació d'aquests amb la DQO i les MES respectivament, que sí apareixen a les normatives.

Durant dos mesos i mig (gener a març) s'han caracteritzat les aigües depurades dels dos punts possibles d'abocament: la sortida de la depuradora i la del llacunatge terciari. Els paràmetres determinats són la DQO, el TOC, les MES i la terbolesa. S'ha estudiat la relació lineal existent entre la DQO i el TOC i entre les MES i la terbolesa, mitjançant una regressió lineal simple complementada per l'anàlisi de la varianza i l'estudi dels residus obtinguts.

Els resultats mostren per l'efluent de la depuradora una bona correlació lineal entre els paràmetres DQO i TOC, mentre que per les MES i la terbolesa el model obtingut té més limitacions. Per l'efluent del llacunatge s'observa una acceptable correlació lineal entre els paràmetres DQO i TOC i una bona correlació entre les MES i la terbolesa.

Referent al criteri de decisió d'abocament a partir del TOC s'ha fixat un valor que, amb una probabilitat del 95 %, assegurí que la DQO estimada no sobrepassi el límit a llera pública. En el cas de l'efluent de depuradora aquest valor fixat és de 34 mg C/L i en el llacunatge terciari és de 30 mg C/L.

EL TOC COMO PARÁMETRO DE DECISIÓN DE VERTIDO DE UNA INDÚSTRIA VITIVINÍCOLA

Autora: Roset Roldan, Anna

Tutoría: Balanyà Martí, Teresa

Sort Camañes, Xavier

Resumen

La empresa vitivinícola Miguel Torres S. A. presenta un grado bastante alto de complejidad en la gestión de sus vertidos, que hace que la determinación de la carga contaminante de las aguas depuradas resulte imprescindible. La sustitución de las metodologías actualmente utilizadas, DQO (Demanda Química de Oxígeno) y MES (Materias En Suspensión), por otras más rápidas como el TOC (Carbono Orgánico Total) y la turbidez respectivamente, puede servir para agilizar esta gestión. Incluso a partir de la medida de TOC en continuo podría conseguirse la automatización de la gestión de los vertidos. No obstante, el TOC y la turbidez no aparecen en las normativas vigentes sobre límites de vertido i por lo tanto, es necesario encontrar la relación de éstas con la DQO y las MES respectivamente, que sí aparecen en las normativas.

Durante dos meses i medio (enero a marzo) se han caracterizado las aguas depuradas de los dos puntos posibles de vertido: la salida de la depuradora y la de la laguna terciaria. Los parámetros determinados son la DQO, el TOC, las MES y la turbidez. Se ha estudiado la relación lineal existente entre la DQO y el TOC y entre MES y turbidez, mediante una regresión lineal simple complementada por el análisis de la varianza y el estudio de los residuos obtenidos.

Los resultados muestran para el efluente de depuradora una buena correlación lineal entre los parámetros DQO y TOC, mientras que por las MES y la turbidez el modelo obtenido tiene más limitaciones. Para el efluente de laguna se observa una aceptable correlación lineal entre los parámetros DQO y TOC y una buena correlación entre las MES y la turbidez.

Referente al criterio de decisión de vertido a partir del TOC se ha fijado un valor que, con una probabilidad del 95%, asegure que la DQO estimada no sobrepase el límite en la cauce público. En el caso de el efluente de depuradora este valor fijado es de 34 mg C/L i en el de laguna terciaria es de 30 mg C/L.

THE TOC AS DECISION PARAMETER OF POURED OF A VINE-GROWING INDÚSTRIA

Author: Roset Roldan, Anna

Tutelage: Balanyà Martí, Teresa

Sort Camañes, Xavier

Abstract

The vine-growing company Miguel Torres S. A. presents complexity's too tall grade in the management of his poured, that makes the determination of the contaminant load of the purified waters am essential. The at present used methodology substitution, COD (Chemical Oxygen Demand) and MIS (Matters In Suspension,) by faster others like the TOC (Total Organic Carbon) and the turbidity respectively, can be good for speeding up this management. Even from the sensing of TOC in continuous I could get the automation of the management of them poured. Nevertheless, the TOC and the turbidity do not appear in the valid normatives on limits of poured and therefore, finding the relation of these with the COD and the MIS respectively, that yes they appear in the normatives is necessary.

During two months at a half (January at March) the purified waters have been characterized of the possible colons half of poured: The purifying exit and that of the tertiary blank. The certain parameters are the COD, TOC, the MIS and the turbidity. He has studied the existing linear relation between the COD and the TOC and between MIS and turbidity, by a simple linear regression complemented by the analysis of the variance and the obtained residuum study.

The results show for the effluent of purifying a linear good correlation between the COD parameters and TOC, whereas by the MIS and the turbidity the obtained model has more limitations. For the effluent of blank is observed a linear acceptable correlation between the COD parameters and TOC and a good correlation between the MIS and the turbidity.

Regarding the criterion of decision of spilled from the TOC there has been fixed a value that, with a probability of 95 %, he makes sure that the esteemed COD should not exceed the limit in the public river bed. In case of the effluent one of sewage treatment plant this fixed value is 34 mg C/L and in that of tertiary lagoon is 30 mg C/L.

ÍNDIX

1. Introducció	1
1.1 El sector vitivinícola	1
1.2 Les aigües residuals de la indústria vinícola	5
1.3 Exigències de l'administració	7
1.4 El control de la càrrega orgànica d'un abocament	8
1.4.1 Paràmetres de control	8
1.4.2 Mètodes d'anàlisi del TOC	9
1.4.3 Relació entre la DQO i el TOC	10
1.5 Estudi d'un cas particular	13
2. Objectius	15
3. Materials i mètodes	16
3.1 Plantejament de l'experiència	16
3.2 Descripció de l'E.D.A.R.	16
3.2.1 Exigències de l'administració en el cas particular	18
3.3 Mostreig	20
3.4 Mètodes analítics	21
3.4.1 Demanda Química d'Oxigen	21
3.4.1.1 Fonament	21
3.4.1.2 Mètode de treball i referències	22
3.4.1.3 Càlculs	23
3.4.1.4 Problemes i solucions	24
3.4.2 Matèries En Suspensió	25
3.4.2.1 Fonament	25
3.4.2.2 Mètode de treball i referències	25
3.4.2.3 Càlculs	26
3.4.2.4 Problemes i solucions	26
3.4.3 Carboni Orgànic Total	27
3.4.3.1 Fonament	27
3.4.3.2 Mètode de treball i referències	28
3.4.4 Terbolesa	28
3.4.4.1 Fonament	28
3.4.4.2 Mètode de treball	28

3.5 Proves de precisió	29
3.5.1 Precisió DQO i TOC	29
3.5.2 Precisió MES	30
3.5.3 Precisió de la terbolesa	31
3.6 Estudi estadístic	31
4. Resultats i discussió	34
4.1 Caracterització dels efluent	34
4.1.1 Efluent depuradora	34
4.1.1.1 Resultats globals	34
4.1.2 Efluent del llacunatge terciari	37
4.1.2.1. Resultats globals	37
4.1.3 Comparació efluent depuradora-llacunatge terciari	38
4.2 Relacions entre variables	41
4.2.1 Efluent de depuradora	41
4.2.1.1 Regressió DQO-TOC	41
4.2.1.2 Regressió MES-Terbolesa	44
4.2.2 Efluent de llacunatge de terciari	47
4.2.2.1 Regressions DQO-TOC	47
4.2.2.2 Regressió MES-Terbolesa	50
4.2.3 Conclusions parcials	54
4.3 Determinació del criteri de decisió d'abocament	
basat en el TOC.....	54
4.3.1 Procediment	54
4.3.2 Efluent de depuradora	55
4.3.2.1 Fixació del TOC	55
4.3.3 Efluent de llacunatge terciari	58
4.3.3.1 Fixació del TOC	58
5. Conclusions	61
6. Bibliografia	62

Annexes

1. INTRODUCCIÓ

1. INTRODUCCIÓ

1.1 El sector vitivinícola

La cultura, la tradició i el paisatge del vi formen part de la història de Catalunya fins a convertir-se en un símbol del nostre país. El conreu de la vinya va arribar pel Mediterrani de la mà de les civilitzacions grega i romana. Des d'aleshores, els ceps, les vinyes, els cellers i els vins són presents en la nostra història.

Històricament, quan un producte obtenia prestigi en el mercat consumidor, hi havia una tendència a designar-lo amb el seu lloc d'origen.

Actualment, la Denominació d'Origen (DO) garanteix no només l'origen geogràfic, sinó també la qualitat d'un vi, que està elaborat a partir d'unes determinades varietats, i amb pràctiques vitícoles, enològiques i d'envelliment establertes prèviament.

Per poder qualificar-se amb el nom de la Denominació d'Origen, el vi ha passat per estrictes controls analítics i de degustació per part d'experts que en garanteixen la qualitat.

A Catalunya es distingeixen onze denominacions d'origen relatives al vi:

Alella, Catalunya, Conca de Barberà, Costers del Segre, Empordà, Montsant, Penedès, Pla de Bages, Priorat, Tarragona i Terra Alta.

En cada una d'aquestes zones, la geografia, el clima i les varietats de raïm fan que els vins elaborats a Catalunya siguin diversos entre ells, però amb un denominador comú: productes de qualitat gràcies a la dedicació i l'afany de superació dels productors i elaboradors.

El vi i el cava representen el tercer sector més important de la indústria agroalimentària catalana amb uns ingressos d'explotació que superen els 1.100 milions d'euros, i unes vendes netes de més de 1.000 milions d'euros anuals. Catalunya ocupa el primer lloc de vendes, amb un total del 23% respecte el total de vendes del conjunt de l'Estat espanyol. Pel que fa al comerç exterior, Catalunya exporta més de 260 milions d'ampolles de vi i de cava a més de 140 països, sobretot a Europa, Amèrica i Àsia. El vi és un dels ambaixadors més important de les nostres terres, de la nostra forma de viure i de la nostra identitat.

En aquest sentit, cal destacar l'increment de la superfície de vinya inscrita a les denominacions d'origen que respon a l'increment de la qualitat del raïm produït en aquestes zones. Així, la superfície de vinya inscrita a les denominacions d'origen ha augmentat quasi

un 1,4% en l'última campanya, passat de les 69.593 ha la campanya 2001/2002 a les 70.519 ha la campanya 2002/2003.

També la producció de vi qualificat ha augmentat en 34.575 hl si comparem les dades de les dues últimes campanyes, que ha passat de 1.685.467 hl (2001/2002) a 1.720.042 hl (2002/2003). Aquest increment representa un 2% respecte les campanyes anteriors. També s'ha de tenir en compte la producció de vi per a cava. Segons les dades del CRDO Cava, en la darrera campanya van sortir al mercat 214 milions d'ampolles que en hl són 1.609.020. Per tant, la producció total de vi qualificat a Catalunya és de més de 3 milions d'hl.

Taula1.1: Producció de vi qualificat (xifres en hectolitres).

INCAVI

Campanya	2001/2002	2002/2003
Alella	7.475	8.137
Catalunya	338.353	299.128
Conca de Barberà	52.782	35.154
Costers del Segre	82.794	87.019
Empordà	62.000	60.087
Montsant	48.414	32.968
Penedès	455.172	523.451
Pla de Bages	10.950	11.800
Priorat	4.875*	1.857*
Tarragona	316.543	391.500
Terra Alta	310.984	268.941
Total	1.685.467	1.720.042

*La DOQ Priorat qualifica en el moment d'embotellar (per tant, els hl comptabilitzats en aquest quadre són els de les ampolles que sortiran al mercat i, per tant, no correspon a la producció de la collita).

La producció del Consell Regulador de la DO Cava va ser en la darrera campanya de 1.609.020 hl.

Pel què fa al valor afegit en la comercialització, cal destacar també el gran increment del nombre d'ampolles de vi que porten una etiqueta on queda constància del seu origen i la seva

qualitat reconeguda i certificada. Aquest increment es pot veure amb l'augment del nombre de cellers embotelladors inscrits a Catalunya. Des de la creació de l'INCAVI, el 1980, on

existien només 75 cellers registrats, s'ha arribat als 480 de l'any 2003. I només en l'últim any, han augmentat en 30 el nombre de cellers embotelladors de vins de les denominacions d'origen catalanes.

Taula 1.2: Evolució del nombre d'elaboradors.

INCAVI

Campanya	1980	2001/2002	2002/2003	2004¹
Alella	3	5	5	5
Catalunya	-	91	102	104
Conca de Barberà	-	12	15	15
Costers del Segre	-	12	14	16
Empordà	5	21	23	23
Montsant	-	22	27	31
Penedès	49	189	191	198
Pla de Bages	-	7	7	7
Priorat	4	40	44	50
Tarragona	14	22	24	27
Terra Alta	-	29	28	32
Total	75	450	480	508

¹Dades obtingudes a 31 de juliol de 2004

Taula 1.3: Nombre de viticultors, any 2004.

INCAVI

Campanya	2004¹
Alella	137
Catalunya	3.218
Conca de Barberà	2.200
Costers del Segre	638

Empordà	570
Montserrat	783
Penedès	5.763
Pla de Bages	100
Priorat	620
Tarragona	2.289
Terra Alta	1.884
Total	18.202

¹Dades obtingudes a 31 de juliol de 2004

Taula 1.4: Nombre d'hectàrees de superfície inscrita, any 2004.

INCAVI

Campanya	2004¹
Alella	560
Catalunya	8.690
Conca de Barberà	5.871
Costers del Segre	4.622
Empordà	2.070
Montserrat	2.020
Penedès	27.729
Pla de Bages	550
Priorat	1.650
Tarragona	7.391
Terra Alta	9.224
Total	70.377

¹Dades obtingudes a 31 de juliol de 2004

1.2 Les aigües residuals de la indústria vinícola

Fins fa uns anys enrere de les aigües residuals de la indústria vinícola no se'n feia cap seguiment ni anàlisi, però amb les restriccions mediambientals presents en la legislació actual, l'efluent residual s'ha de tractar com una partida més en el cost de fabricació, i com a tal interessa que tingui un volum i una càrrega orgànica la més petita possible.

La principal característica del problema de la contaminació de les aigües del sector vitivinícola es deu a la estacionalitat del producte que, per tant, implica una estacionalitat de la seva contaminació, la qual cosa dificulta l'aplicació de sistemes de tractaments estàndards. La màxima activitat d'una indústria vinícola és en època de verema, que en el nostre clima va des de setembre fins a finals d'octubre. A més a més, existeix una variabilitat diària en les aigües, tant quantitativament com qualitativament, en funció de les diferents activitats realitzades al celler que poden influir en la depuració.

El problema de l'estacionalitat de càrrega es reflexa en la Taula 1.5:

Taula 1.5: Canvis en els paràmetres fisicoquímics de la contaminació.

Dikanov *et al.* (1994)

Mesos	pH	DBO ₅ [mg O ₂ /l]	SS [mg/l]
Gener – Abril	7,0	729	674
Maig - Agost	6,5	232	305
Setembre	7,8	1237	1308
Octubre - Desembre	8,0	3126	1378

Com s'observa, la càrrega orgànica disminueix entre els mesos de maig i agost, que és quan l'activitat als cellers és menor. A partir d'aquest punt, la càrrega augmenta en l'època de verema i entre els mesos de gener i abril disminueix. Quant els sòlids suspesos passa exactament el mateix.

Els efluent vitivinícoles presenten una alta càrrega contaminat, causada principalment per la presència de components orgànics, com són sucres, alcohols, àcids, proteïnes, compostos fenòlics,...

En general els efluent vitivinícoles (Urikaga, A. 2000):

- Tenen un caràcter àcid, al voltant de pH entre 4 i 6, excepte en les aigües de rentat alcalines per eliminar les incrustacions de tartrats de les tines.
- Els sòlids en suspensió presents en l'aigua, són fàcilment decantables.
- Mostren valors molt elevats de DQO (Demanda Química d'Oxigen) i DBO₅ (Demanda Bioquímica d'Oxigen).

En una aigua residual característica d'una indústria vinícola, els paràmetres característics d'anàlisi s'han de mantenir en els rangs que es mostren en la Taula 1.6; també s'indica la mitjana que pot tenir cada un d'ells.

Taula 1.6: Característiques de l'aigua residual d'una indústria vinícola en front d'una aigua residual urbana de contaminació alta.

Paràmetre	Müller, 1998		Metcalf i Eddy, 1995
	Rang	Valor mitjà	AR urbana contaminació alta
pH	3,8 - 6,7	5,3	--
DQO [mg/l]	740 – 13600	5800	1000
DBO ₅ [mg/l]	470 – 8510	3620	400
DQO/DBO ₅	1,40 – 2,01	1,63	2,20
N total [mg/l]	11 – 311	82	85

Si es compara una aigua residual d'una indústria vinícola amb una altra d'urbana, s'observa com la darrera conté uns nivells de càrrega orgànica molt inferiors a la primera. La relació DQO/DBO₅ és més baixa en l'aigua residual urbana a causa de la naturalesa dels components, menys biodegradables que no pas en la industrial.

Els efluent vinícoles provenen principalment de les operacions de neteja del material de vinificació. L'aigua utilitzada per aquestes operacions de manteniment d'higiene és la portadora de les matèries contaminants, que en gran part, constitueixen la DQO dels efluent del celler. Les operacions de neteja són de caràcter molt divers:

- Neteja del material de vinificació.
- Neteja de caixes que porten raïm.
- Aclarida de premses.
- Rentada de camions de transport de most i raïm.

- Neteja de tines on tenen lloc decantacions.
- Centrifugació dels most i dels vins.
- Neteja de les tines i barriques després de les fermentacions alcohòliques i malolàctiques.
- Neteja dels dipòsits després del tractament de fred o estabilització tartàrica.
- Desincrustació mecànica i química a les tines.
- Neteja de les ampolles.

El període de vinificació genera efluents carregats de part de vi i fangs, de cristalls de bitartrat potàssic, coadjuvant de vinificació (bentonita), de restes de la neteja i de les desincrustacions, terres de filtració, ...

En empreses vinícoles que fan destil·lació de vi per fer brandi, pot ser que incorporin les aigües residuals d'aquest procés anomenades "vinots" i contenen una altíssima càrrega orgànica.

1.3 Exigències de l'administració

Els medis receptors de les aigües residuals són dos: llera pública i clavegueram.

A Catalunya, l'òrgan administratiu i regulador dels abocaments de les aigües residuals és l'Agència Catalana de l'Aigua (A.C.A.).

La legislació sobre límits d'abocaments bé donada segons el medi receptor, per tant, els valors dels paràmetres d'abocament seran més restrictius si l'abocament s'ha de fer a la llera, ja que aquesta aigua residual va directament al riu o riera i pot tenir un impacte ambiental directe en l'ecosistema.

Les normatives generals aplicables per aigües residuals industrials per a cada un dels medis receptors són:

- A llera pública:
 - a) Reglamento del Dominio Público Hidráulico RD 849/1986 i la versió revisada RD 606/2003.

- A clavegueram:

- a) Clavegueram públic: Reglament de serveis públics de sanejament (Reglament de sistemes) D 130/2003.

No obstant, les diferents administracions locals poden fixar els seus límits i ser més exigents,.

- b) Clavegueram privat: límits que marca el propietari del polígon.

En general una indústria només aboca en un dels dos medis receptors, però en alguns casos hi ha autorització per part de l'A.C.A. per abocar en els dos medis segons la qualitat de l'aigua residual. El preu d'abocament ve determinat pel Cànon de l'Aigua, un impost sobre l'ús de l'aigua i la càrrega contaminat abocada. En general el preu per m³ d'aquest impost per l'aigua abocada a la llera és molt més baix, ja que els límits d'abocament permesos son molt inferiors respecte al clavegueram.

1.4 El control de la càrrega orgànica d'un abocament

1.4.1 Paràmetres de control

Actualment és molt important fer un control periòdic de l'efluent, ja que s'han de complir les exigències de l'administració pertinent.

Els paràmetres d'utilització rutinària són:

- pH
- Conductivitat
- Nitrogen total
- Fòsfor
- Demanda Química d'oxigen (DQO)
- Matèries en suspensió (MES)

Malauradament, però, els processos d'obtenció de la DQO i la MES són processos força llargs, i obtenir els resultats suposa una espera de més de dues hores, amb la qual cosa la

capacitat de decisió d'abocament està condicionada pel temps. També tenen l'inconvenient que comporten més personal per fer les analítiques.

Per l'optimització del temps i de mà d'obra doncs, és interessant fer un control en continu de la càrrega orgànica substituint el procés de DQO pel de Carboni Orgànic Total (TOC) per exemple. El TOC permet un control en continu, menys mà d'obra, menys temps d'espera dels resultats i per tant una capacitat de decisió d'abocament més ràpida. Existeix una relació DQO/TOC per l'aigua de cada indústria en particular, ja que els dos paràmetres no mesuren el mateix.

La DQO és informa del contingut en matèria orgànica d'una mostra a través d'una oxidació química dràstica, de forma que inclou matèria orgànica biodegradable, no biodegradable i fins i tot algun component inorgànic. L'oxidació de la mostra és química, en medi àcid i en calent, on l'oxidant és el dicromat potàssic ($K_2Cr_2O_7$). Cal assenyalar que el resultat s'expressa com a demanda d'oxigen (mg d' O_2/L), utilitzant les reaccions de reducció d'ambdós oxidants: el dicromat i l'oxigen.

El TOC, en canvi, determina el contingut de carboni total d'un component o mostra. En general, el que és interessant és el contingut de carboni orgànic, i amb aquesta tècnica es proporciona una informació exhaustiva del contingut de matèria orgànica present en l'aigua, inclosa aquella que és difícilment oxidable fins i tot en les condicions dràstiques de la DQO. El mètode consisteix en una combustió de la mostra i el CO_2 produït es mesura per espectrofotometria d'infraroig no dispersiu. Les unitats s'expressen en mg de C/L de mostra.

1.4.2 Mètodes d'anàlisi del TOC

Hi ha tres mètodes analítics per determinar el TOC, els quals s'expliquen resumidament a continuació (APHA, AWWA, WPFC, 1992).

a) Mètode de combustió-infraroig

Consisteix en la combustió de la mostra mitjançant altes temperatures i un catalitzador. L'aigua s'evapora i el carboni orgànic s'oxida a CO_2 i H_2O . El CO_2 de l'oxidació del carboni orgànic i inorgànic són transportats en corrents de gas i es mesura per via d'un analitzador d'infraroig no dispersiu.

S'ha de tenir en compte que aquest mètode determina el carboni total, per tant el carboni inorgànic s'ha de mesurar a part i calcular el TOC per diferència.

Aquest mètode ha estat utilitzat per una gran diversitat de mostres, però la seva exactitud depèn de la mida de la partícula, ja que per dosificar la mostra s'utilitzen xeringues d'orifici petit.

b) Mètode d'oxidació persulfat-ultravioleta

En aquest cas cal disposar d'instruments que utilitzin làmpada ultraviolada submergida en un reactor, purgat contínuament per gas, que s'omple amb una solució de persulfat d'alimentació constant.

El carboni orgànic és oxidat a CO_2 amb persulfat en presència de llum ultraviolada. El diòxid de carboni produït es arrossegat per la corrent de gas fins a un analitzador d'infraroig. El CO_2 també pot ser reduït a metà i mesurat per un detector d'ionització de flama o bé titular-ho químicament.

És un mètode ràpid i precís per la determinació de nivells de traces de carboni orgànic en l'aigua.

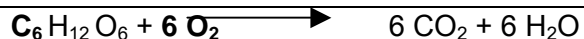
c) Mètode d'oxidació humida

La mostra és acidificada, purgada per eliminar la matèria orgànica, i oxidada amb persulfat en un autoclau a temperatures que oscil·len entre 116 i 130 °C. El diòxid de carboni resultant s'analitza per espectrofotometria infraroja no dispersiva.

És adequat per l'anàlisi d'aigües, de les mescles dels sediments suspesos en l'aigua, de les aigües salobres i de les aigües residuals que continguin menys de 0,1 mg de carboni orgànic no purgable i per tant, no és adequat, per la determinació dels components volàtils.

1.4.3 Relació entre la DQO i el TOC

La relació teòrica DQO/TOC d'un component o mostra, és igual a la relació estequiomètrica entre el contingut en carboni i l'oxigen necessari per oxidar-lo, suposant l'oxidació total dels compostos orgànics considerats. Freqüentment en la bibliografia apareix el valor 2,67, que correspon a la relació DQO/TOC per la glucosa i altres compostos carbonatats molt reduïts i fàcilment oxidables. Per arribar a trobar aquest valor es parteix de l'equació de l'oxidació del compost:



A partir de la qual es poden establir les necessitats d'O₂ per gram de C:

$$\text{O}_2/\text{C} = (6 \times 32) / (6 \times 12) = 192 / 72 = \underline{2,67}$$

Força sovint aquest valor es pren com a referència per comparar la relació DQO/TOC d'altres compostos.

A la pràctica, la relació DQO/TOC pot variar entre quasi 0, quan la matèria orgànica és molt resistent a la oxidació del dicromat (per exemple: la piridina), fins a valors de l'ordre de 6,33, pel metà o fins i tot una mica superiors quan es troben substàncies inorgàniques reductores (Taula 1.7) (Ramalho, 1991).

Taula 1.7: Comparació entre la relació DQO/TOC teòrica i l'experimenta Ramalho (1991)

Compost	DQO/TOC teòrica calculada	DQO/TOC experimental
Acetona	3,56	2,44
Etanol	4,00	3,35
Fenol	4,12	2,96
Benzè	3,34	0,84
Piridina	3,33	-
Àcid salicílic	2,86	2,83
Metanol	4,00	3,89
Àcid benzoic	2,86	2,90
Sucrosa	2,67	2,44

Així doncs, a partir de la Taula 1.7, s'observa que hi ha dos factors de variació de la relació DQO/TOC:

- Entre els valors teòrics, ja que els compostos orgànics poden tenir diferents demandes d'oxigen en el procés d'oxidació. Per un mateix contingut en carboni orgànic, a mesura que augmenta la demanda teòrica d'oxigen la relació augmenta i viceversa.

- Entre els valors teòrics i els experimentals, ja que els compostos tenen diferent grau de susceptibilitat a ser oxidats en el procés de la DQO. Es a dir, per un mateix contingut en carboni orgànic, compostos amb un baix grau de susceptibilitat a ser oxidats per la DQO afectaran disminuint la relació. Com s'observa en la Taula 1.8 la relació entre la DQO obtinguda respecte la teòrica en general no és del 100%, excepte en compostos fàcilment oxidables com és el cas del ftalat de potassi.

Taula 1.8: Rendiment obtinguts en la determinació de la DQO per a diverses substàncies orgàniques pures.

Font (1993)

Component	DQO obtinguda respecte la DQO teòrica (%)
<u>Compostos alifàtics</u>	
Acetona	98
Àcid acètic	92
Acroleïna	62
Àcid butíric	89
Dextrosa	95
Acetat d'etil	95
Metil etil cetona	98
<u>Compostos aromàtics</u>	
Acetofenona	89
Benzè	60-98
Àcid benzoic	98
Ftalat de dioctil	83
Bifenil	81
Orto-cresol	95
Toluè	83
Ftalat àcid de potassi	100
<u>Compostos nitrogenats</u>	
Acrilonitril	48
Anilina	80
Butilamina	57
Piridina	0
Trimetilamina	1

En resum, la relació DQO/TOC d'una aigua residual podrà variar en funció de dues variables: del seu contingut en compostos amb diferent demanda d'oxigen i el distint grau d'oxidabilitat al $K_2Cr_2O_7$.

Pel que fa als valors que pren aquesta relació en les aigües residuals a on hi han múltiples compostos, està clar que pot ser força variable. A la Taula 1.9 es presenta un resum dels valors trobats a la bibliografia, que es mouen entre 2,5 i 4.

Taula 1.9: Relació DQO/TOC per aigües residuals.

Font	DQO/TOC	Observacions
http://jbas.sbg.org.br	3,5	Aigües residuals simples
http://www.upo.es	> 2,67	Aigües residuals amb compostos inorgànics oxidables: NO_2^- , Br^- , I^- , Mn^{2+} , hidrogens.
	< 2,67	Aigües residuals amb compostos de C estables (heterocíclics nitrogenats) que no s'oxiden amb la DQO
	$2,5 < DQO/TOC < 4$	Aigües residuals
http://stateofheart.it	2,66	Valor teòric
Metcalf i Eddy, 1995	3,13 a 3,45	Aigües residuals domèstiques de concentració feble a alta

No s'han trobat valors per aquesta relació per aigües residuals del sector vitícola i tampoc per aigües residuals depurades.

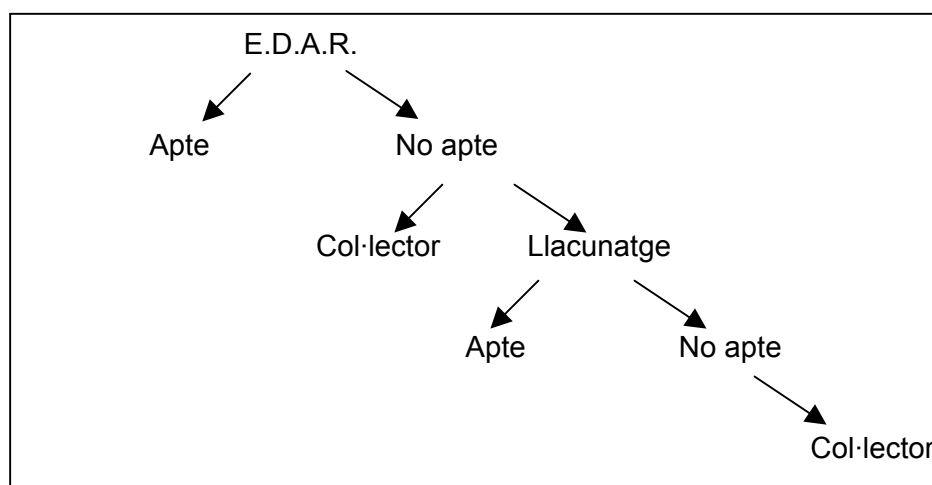
1.5 Estudi d'un cas particular

La indústria vitivinícola estudiada és una de les més importants del sector tant a nivell català com espanyol, la seva producció per l'any 2005 va ser de 30.000.000 kg raïm/any. El volum d'aigua residual generat és de 250 m³/dia, una quantitat força gran.

Aquest estudi es centra en l'àmbit de la gestió de l'abocament de les aigües depurades que en aquesta empresa es força complex, per diferents motius:

- Presenta un sistema de tractament d'aigües residuals que ha estat dissenyat per tractar la gran diversitat d'aigües residuals amb càrregues orgàniques molt diferents que van generant-se en diferents períodes de l'any, com és propi d'aquesta activitat. La instal·lació de depuració consta d'una E.D.A.R per fangs activats d'alta càrrega amb oxigen pur que es complementa amb un llacunatge terciari. Aquesta última fase es opcional i s'utilitza per millorar la qualitat dels abocaments que no compleixen els límits de llera.
- Disposa d'un doble permís d'abocament: a llera pública i a col·lector. L'abocament a col·lector presenta una limitació horària (22 a 8h) i implica pagar un cànon de l'aigua per m³ més elevat, ja que, l'efluent abocat té una càrrega orgànica superior. Per tant, l'empresa està interessada en abocar el màxim volum d'aigües depurades a la llera, però cal recordar que el límits en aquest medi son molt més estrictes.

Així doncs, la gestió de les aigües residuals depurades en aquesta indústria es mostra en el següent esquema, la indicació d'apte vol dir que l'efluent pot ser abocat a la llera pública:



En aquest context la determinació de la càrrega contaminant per la presa de decisions en l'abocament de les aigües depurades resulta imprescindible. Actualment s'aconsegueix amb la determinació de la DQO i de les MES (Matèries En Suspensió), que es realitzen de forma manual, però aquest sistema te varis inconvenients, que són:

- L'excessiva durada (2-3h) de les metodologies emprades.
- L'ocupació de personal en el laboratori.
- La caracterització discontinua de l'aigua depurada.

Així doncs, la substitució d'aquestes metodologies per altres més ràpides i automatitzables com el TOC (Carboni Orgànic Total) i la terbolesa podria agilitzar el procés de presa de decisions i fins i tot automatitzar-lo. No obstant, les normatives vigents en quant a límits d'abocament no utilitzen el TOC ni la terbolesa, per tant, per tenir un criteri d'abocament en funció d'aquests paràmetres cal trobar la relació d'aquests amb la DQO i les MES, que si apareixen a les normatives.

2. OBJECTIUS

2. OBJECTIUS

L'empresa vitivinícola Miguel Torres S.A presenta un grau de complexitat força alt en la gestió dels seus abocaments, que fa que la determinació de la càrrega contaminant de les aigües depurades resulti imprescindible. La substitució de les metodologies actualment emprades, DQO i MES, per altres més ràpides i/o automatitzables com el TOC i la terbolesa podria agilitzar aquesta gestió. No obstant, aquests darrers paràmetres no apareixen a les normatives vigents sobre límits d'abocament.

Així doncs, s'estableixen els següents objectius:

- Estudiar si la regressió lineal existent entre els paràmetres de DQO i TOC i entre les MES i la terbolesa, tant per l'efluent de la depuradora com per l'efluent del llacunatge terciari, es prou bona per tal de poder estimar la DQO a partir del TOC i les MES a partir de la terbolesa.
- Cercar un criteri d'abocament, en funció del TOC, que permeti abocar l'aigua residual (amb elevada seguretat de no superar els límits establerts) directament a la llera pública ja sigui des de la depuradora o des del llacunatge terciari.

3. MATERIALS I MÈTODES

3. MATERIALS I MÈTODES

3.1 Plantejament de l'experiència

En primer lloc es determinarà la precisió de les metodologies utilitzades en l'empresa per la realització de la DQO, TOC, MES i Terbolesa i, si s'escau, fer propostes que permetin millorar la seva precisió.

A continuació es procedirà a prendre i caracteritzar les mostres dels dos punts de sortida de l'efluent a l'exterior de l'empresa que són: l'efluent d'E.D.A.R. i el de llacunatge terciari. El mostreig consistirà en obtenir varies mostres al dia durant dos mesos i mig (gener-març).

3.2 Descripció de l'E.D.A.R.

L'Estació Depuradora d'Aigües Residuals de l'empresa Miguel Torres S.A. ha estat dissenyada per poder tractar un afluent diari de 800 m³ en temporada baixa i arribar al tractament de 1400 m³/dia en temporada alta. La depuració consta de diverses etapes: pretractament, homogeneïtzació, tractament biològic, tractament de fangs i llacunatge terciari. A continuació es fa una breu descripció de cada part.

a) Pretractament

El pretractament consisteix en l'eliminació dels elements grollers. L'aigua a tractar arriba per gravetat fins a un pou de gruixos, on quedaran retinguts els sòlids més pesants. A continuació hi ha una reixa que reté la matèria de dimensions superiors a 10 cm, que podrien obstruir els equips de la planta. El pas següent és el dessorrador, i finalment l'aigua residual passa a través d'un tamís vertical on queden retingudes matèries en suspensió, com pells de raïm que no han sedimentat, o fins i tot grans de raïm en època de verema.

b) Homogeneïtzació

És important que l'aigua residual entri al reactor biològic amb unes característiques el més uniformes possibles, per això l'aigua entra al dipòsit homogeneïtzador de 500 m³ que disposa d'un agitador.

c) Tractament biològic

Consta d'un reactor de fangs activats d'alta càrrega de 1000 m³ de capacitat, un desgasificador i d'un decantador de l'aigua residual tractada.

Els fangs són bacteris aerobis consumidors de la matèria orgànica dissolta en l'aigua. Pel manteniment òptim d'aquests se subministra l'oxigen (oxigen pur) i els nutrients necessaris, bàsicament nitrogen i fòsfor, que s'addicionen en forma de sals de clorur amònic i fosfat diamònic, respectivament. Ha d'haver-hi una bona agitació del contingut per evitar la decantació dels fangs. En aquest dipòsit es controla el pH (factor limitant del rendiment). Si la lectura és menor als límits establerts, que ronden la neutralitat, automàticament es bombeja sosa càustica dins el dipòsit del reactor per corregir l'excés d'acidesa.

L'aigua del reactor va cap el dipòsit desgasificador-floculador, que disposa d'un agitador lent. La desgasificació és important per extreure les possibles bombolles de l'oxigen injectat al dipòsit reactor, per evitar que quedin entre els flocs de fang i dificulti la seva futura sedimentació. També suposa una tranquil·lització de les aigües i l'agrupament dels flocs.

Seguidament l'aigua va als clarificadors on es separen els fangs de l'aigua depurada. En temporada alta s'afegeix un polielectròlit (BioK-225), que se subministra si la decantació de fangs no és eficient.

La major part dels fangs decantats són recirculats al reactor i la resta són conduïts a un altre dipòsit on començarà el seu tractament.

d) Tractament terciari: Filtre de sorra i llacunatge terciari

L'aigua decantada dels clarificadors, de manera opcional pot ser abocada en un filtre de sorra on hi quedaran retingudes partícules en suspensió de mida molt petita, millorant la seva qualitat final. S'ha comprovat que aquesta zona redueix les MES de la filtrada a la no filtrada entre l'1 i 25%, aconseguint d'aquesta manera una aigua depurada de més bona qualitat.

L'aigua filtrada pot ser abocada, en funció del seu grau de contaminació a la llera o al clavegueram, l'aigua de baixa qualitat també pot ser conduïda a les basses del llacunatge terciari. Es tracta d'un llacunatge airejat amb una capacitat total de 8165 m³. En aquestes

basses per acció del medi te lloc una millora de la qualitat de l'aigua depurada, amb l'objectiu de finalment poder-la abocar a la llera.

e) Tractament dels fangs en excés

Els fangs sedimentats en els clarificadors han de ser recirculats al dipòsit reactor, no obstant, la part excedent es extreta del sistema i passa a la línia de tractament de fangs.

El primer tractament dels fangs és l'espessiment per flotació per microbombole amb condicionament previ amb un polímer catiònic. L'addició d'aquest polímer facilita la compactació del fang purgats.

El tractament següent es una digestió aeròbia del fang on s'aconsegueix una reducció de la matèria volàtil i per tant una reducció de volum.

L'últim pas abans d'alliberar el fang de la planta és deshidratar-lo per centrifugació, també amb un condicionament previ.

En la pàgina 19 es mostra un esquema de la planta de depuració.

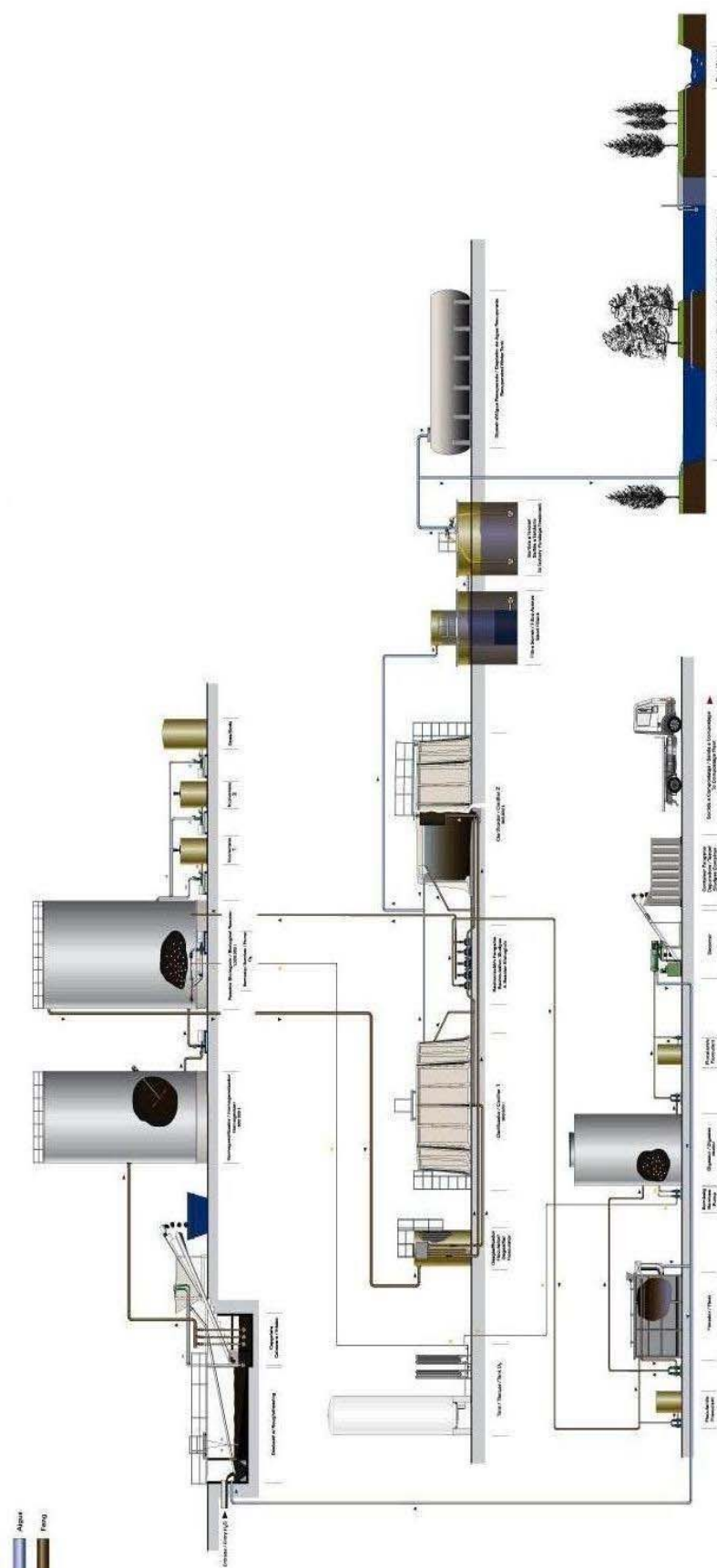
3.2.1 Exigències de l'administració en el cas particular

En aquest cas, els paràmetres analítics a complir vénen determinats per l'Agència Catalana d'Aigües (A.C.A) si l'abocament és a llera o bé per la Mancomunitat Intermunicipal del Penedès i Garraf (M.I.P.G) si l'abocament és a col·lector.

En aquests moments l'empresa té autorització per abocar aigües residuals tractades tant a la riera de Pacs del Penedès com al col·lector intermunicipal de Vilobí – Les Cabanyes – Pacs i Vilafranca. El col·lector té com a destinació final l'E.D.A.R. de Vilafranca del Penedès.

Tot i tenir els dos permisos d'abocament, l'empresa intenta que la qualitat de l'aigua depurada sigui acceptable per l'abocament a llera, ja que al contenir menys càrrega contaminant l'import del Cànon de l'aigua es inferior i a més, es pot abocar durant tot el dia, mentre que en el col·lector el permís permet abocar només de 10 de la nit a 8 del matí.

Estació Depuradora d'Aigües Residuals



La legislació per a cada medi receptor és:

- a) Per a col·lector: REGLAMENT REGULADOR DELS ABOCAMNETS D'AIGÜES RESIDUALS DE LA MANCOMUNITAT INTERMUNICIPAL DEL PENEDÈS I GARRAF.
- b) Per a llera: REGLAMENTO DEL DOMINIO PÚBLICO HIDRÁULICO RD 849/1986 i la versió revisada RD 606/2003

Com s'ha comentat en la introducció, els límits d'abocament a llera són més restrictius que en el clavegueram com es confirma en la Taula 3.1, on els valors dels paràmetres del RD 849/1986 són més baixos que no pas en clavegueram, excepte en el paràmetre de pH que es manté igual en tots dos.

Taula 3.1: Comparació dels límits d'abocament establerts per l'A.C.A i l'M.I.P.G.

Reglament regulador dels abocaments d'aigües residuals de la M.I.P.G. i Reglament del Domini Públic Hidràulic

PARÀMETRES	Unitats	RD 849/1986 (Taula 3)	Clavegueram
pH	Uds	5,5-9,5	5,5-9,5
Sòlids en suspensió (MES)	mg/l	80	350
DBO	mg O ₂ /l	40	750
DQO	mg O ₂ /l	160	1500

3.3 Mostreig

Pel que fa a les mostres de sortida de l'E.D.A.R. han estat preses des de l'aixeta d'una canonada considerada el punt de sortida, ja que a partir d'aquest punt es condueix l'aigua directament fins al desviament que permet l'abocament o bé al col·lector o bé al llacunatge terciari. Per prendre les mostres s'ha deixat oberta l'aixeta durant uns segons per evitar agafar partícules sedimentades a la boca de la vàlvula, per minimitzar així possibles errors posteriors. L'aigua s'ha recollit en un pot de plàstic de 100 ml assenyalat amb l'hora pertinent. De la sortida del filtre de sorres, l'aigua és conduïda fins a la zona de llacunatge. El mostreig en aquets punt s'ha fet llençant una galleda lligada a una corda que permet agafar l'aigua del

centre. Un cop recollida la galleda es llença aigua i quan ja se n'ha abocat una part es recull la mostra.



Presa de mostra al llacunatge de terciari

El període de mostreig és de dos mesos i mig (des de mitjans de gener fins a finals de març), i la freqüència de recollida de mostres és de cada dues hores a partir de les vuit del matí fins a les dues del migdia, és a dir a les 8, 10, 12 i 14 hores.

En total s'han recollit 138 mostres de sortida i 140 de la bassa.

Totes les mostres del dia es guarden a la nevera fins l'endemà per ser analitzades.

3.4 Mètodes analítics

Els paràmetres estudiats són la Demanda Química d'Oxigen, les Matèries En Suspensió, el Carboni Orgànic Total i la terbolesa. Els mètodes aplicats estan recollits en les PNT, els quals es poden consultar a l'annex. A continuació, es presenta el fonament, el mètode de treball i les referències utilitzades, els càlculs, els problemes i les solucions plantejades en cada paràmetre.

3.4.1 Demanda Química d'Oxigen

3.4.1.1 Fonament

La DQO mesura la quantitat d'oxigen equivalent al dicromat potàssic consumit a l'oxidar en medi àcid i en calent una mostra d'aigua residual.

La mostra es sotmet a reflux en una solució d'àcid fort amb un excés conegut d'oxidant i s'escalfa fins a 150 °C durant dues hores, tot i que es pot reduir si es demostra que en un període més curt de temps s'obtenen els mateixos resultats.

Per fer la digestió es necessita un oxidant i un medi àcid. El medi àcid el proporciona l'àcid sulfúric, on s'hi afegeix sulfat de plata, que actua com a catalitzador de la reacció.

L'oxidant és el dicromat potàssic; en aquest cas s'afegeix sulfat de mercuri (II), que s'utilitza per emmascarar clorurs i que així no interfereixin en la reacció.

En el medi fortament acidificat per l'àcid sulfúric i durant el període de temps determinat, una part del dicromat és reduït per les matèries oxidables presents en la mostra.

El dicromat que no ha reaccionat es determina amb sulfat d'amoni ferrós per saber la quantitat de dicromat potàssic consumit i calcular la matèria orgànica oxidable en termes d'equivalent d'oxigen.

3.4.1.2 Mètode de treball i referències

a) Procediment

En cada tub s'hi posa s'afegirà:

- 3,5 ml de solució sulfúrica
- 1,5 ml de la solució de dicromat
- 2,5 ml que inclouen el volum de mostra a analitzar junt amb el volum d'aigua bidestil·lada en proporcions segons dilució, ja que a l'hora d'afegir el volum de mostra, s'ha de tenir en compte que s'ha de diluir segons la càrrega orgànica que pot tenir la mostra, tal i com mostra la Taula 3.2.

Taula 3.2: Dilucions de les mostres

	Aigua bidestil·lada (ml)	Mostra (ml)
Blanc	2,5	---
½	1,25	1,25
¼	1,875	0,625
1/5	2	0,5
1/10	2,25	0,25
1/20	2,375	0,125
1/40	2,4375	0,0625
1/50	2,45	0,05
1/100	2,475	0,025

La digestió de les mostres consisteix en escalfar els tubs durant dues hores a 150 °C en el bloc digestor Hach. Un cop acabades les dues hores, s'ha de deixar refredar a temperatura ambient i seguidament valorar amb la solució de sulfat d'amoni i ferro II (SAF), S'utilitzarà ferroina com indicador fins a viratge vermell.

S'han de preparar dos tipus del blancs, els de digestió i els de valoració de la dissolució de dicromat (blanc sense digerir). Es recomana realitzar l'analítica, com a mínim, per duplicat.

b) Referències

Apartat 5220-C del llibre: American Public Health Associations, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation: "Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales". Editorial Díaz de Santos (1992).

3.4.1.3 Càlculs

a) Càlcul de la DQO

Per calcular les concentracions de les mostres analitzades, apliquem la següent equació:

$$\text{DQO (mg de O}_2\text{/l)} = \frac{(\text{A} - \text{B}) \times \text{M} \times 8000}{\text{ml de mostra (2,5 ml)}}$$

on

A: ml de SAF usats pel blanc digerit

B: ml de SAF usats per la mostra

M: molaritat del SAF (aproximadament 0,1 M)

b) Molaritat del SAF

La solució s'ha d'estandaritzar cada dia que s'utilitzi mitjançant un blanc (blanc sense digerir) preparat amb el mateix volum d'aigua bidestil·lada que de mostra (2,5 ml). D'aquesta titulació, es calcula la molaritat de la solució SAF:

$$\text{Molaritat del SAF} = \frac{\text{Volum de la solució de digestió (K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \text{ (1.5 ml)}}{\text{Volum SAF utilitzat titulació blanc sense digerir (ml)}} \times 0.10$$

3.4.1.4 Problemes i solucions

a) Pipetes automàtiques

Un dels primers problemes han estat les pipetes automàtiques, i és que la dosificació es feia erròniament, és a dir, no s'utilitzava el segon topall i per tant no s'abocava tot el volum necessari de dicromat, aigua bidestil·lada i mostra. Per una bona dosificació, la punta de la pipeta de plàstic ha de quedar totalment neta del líquid abocat, i sobre tot amb el dicromat potàssic, ja que és el reactiu oxidant i el seu paper és fonamental. A més a més, en el laboratori d'aigües residuals aquestes puntes de plàstic es reutilitzen, i amb el temps pateixen degradacions i no mesuren el que han de mesurar.

La solució ha estat utilitzar una punta de plàstic nova cada dia pel dicromat, mentre que per l'aigua i la mostra s'utilitzen les reutilitzades, que es renoven cada setmana.

b) La bureta

La primera bureta utilitzada és una bureta graduada de 10 ml amb divisions de 0,02, amb la qual cosa s'obvia molta informació, ja que una separació de 0,02 ml és massa gran i una gota suposa molta variació; la solució a aquest problema ha estat una nova bureta graduada i amb dipòsit, d'un volum de 2 ml i amb una divisió de 0,01 ml i així poder afinar molt més el volum gastat de SAF utilitzat per cada mostra i entre les repeticions. S'ha notat un gran canvi en la precisió del mètode.

Amb la nova bureta però, en tenir el capil·lar molt més estret, moltes vegades queden gotes a les parets (possiblement per la presència de pols), amb la qual cosa molts cops la lectura pot ser errònia; però això s'ha solucionat netejant la bureta amb aigua i sabó, i per evitar errors s'hauria de fer un cop a la setmana.

c) Passos en el mètode

En el mètode aplicat al laboratori d'aigües residuals, hi havia un pas que no està descrit en el llibre de referència (APHA, AWWA, WPFC, 1992).

En el laboratori el procés era abocar el contingut del tub de digestió en una proveta de 25 ml, netejar les restes del tub amb aigua bidestil·lada, enrasar el contingut fins a 15 ml amb aigua bidestil·lada i llavors passar el contingut de la proveta al matrau erlenmeyer. Comprovant que el mètode aplicat coincidís amb el llibre, s'ha vist que aquest pas no "existeix", i buscant la

justificació d'aquest procediment, es va arribar a la conclusió que potser es feia per saber el volum exacte de líquid a valorar, raonament totalment erroni.

El procediment correcte és eliminar el pas de la proveta i abocar la mostra del tub de digestió directament al matrau i rentar dos o tres cops el tub. D'aquesta manera s'assegura que es valora tota la mostra, mentre que de l'altre manera sempre quedaven restes de mostra tant en el tub de digestió com en la proveta, donant així resultats inexactes.

3.4.2 Matèries En Suspensió

3.4.2.1 Fonament

Mesura dels sòlids en suspensió d'una mostra d'aigua residual, retinguts en un disc filtrant de paper, el qual s'asseca a 105 °C durant 2 hores a l'estufa. El filtre es pesa abans de filtrar i després del procés d'assecat; aquesta diferència de pes representa les matèries en suspensió.

3.4.2.2 Mètode de treball i referències

a) Procediment

Es pesa el filtre a la balança de precisió i s'anota el pes. Tot seguit s'introdueix el filtre en l'equip de filtració de buit i es filtra el màxim volum possible, que ha de ser representatiu, homogenitzat i mesurat amb proveta. Un cop filtrat el volum s'agafa el filtre amb unes pinces i es posa en una safata apte per anar a l'estufa, on s'assecarà durant dues hores a 105 °C.

És necessari fer un balnc, seguint el procés anterior però en comptes de filtrar aigua residual es filtra aigua bidestil·lada.

Un cop passades les dues hores es pesa el filtre; si no es pot pesar el filtre inmeiadament s'ha de deixar en un dessecador per evitar que s'humidifiqui.

b) Observacions

En cas que les mostres siguin fàcilment filtrables, augmentar el volum de mostra fins que es vegin signes de colmatació. Un volum de mostra major afavoreix la precisió del resultat.

Els volums filtrats han estat de 100 ml majoritàriament.

c) Referències

- Norma AFNOR NFT90-105
- Norma Española UNE-EN 872
- American Public Health Associations, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation: “Métodos Normalizados para el Análisis dde Aguas Potables y Residuales”. Editorial Díaz de Santos (1992).

3.4.2.3. Càlculs

La quantitat de MES es calcula amb la següent fórmula:

$$\text{MES} = [(M_1 + (M_0 - M_1)) - M_0] / V \times 1000$$

On:

M_0 : pes en mg del filtre sense usar

M_1 : pes en mg del filtre després de l'assecat en l'estufa

Pèrdua: és la diferència de pes entre el filtre del blanc sense usar i el filtre amb mostra i assecat a 105 °C durant 2 h ($M_0 - M_1$)

V: volum en ml de mostra filtrada

MES: matèria en suspensió en ppm (mg/l)

3.4.2.4 Problemes i solucionsa) Mufla o estufa?

L'únic problema que s'ha trobat en el paràmetre de les matèries en suspensió ha estat valorar la precisió de la mufla i l'estufa pel procés d'assecat dels filtres.

La diferència entre una i l'altra és que la mufla és indicada per calcinacions, però per assecar ho és més l'estufa.

El cas és que inicialment s'ha fet servir la mufla fins que s'han fet les proves de precisió que es poden observar a la Taula 3.3:

Taula 3.3: Comparació dels resultats de les MES en l'estufa i la mufla

Paràmetre	S mufla	LI mufla	S estufa	LI estufa
MES	155,7	98,7	160,0	108,5
	155,7	102,5	160,0	101,4
	155,7	85,0	161,6	112,8
	165,7	102,5	166,6	112,8
Mitjana	158,2	97,2	162,1	108,9
Des. Est	5,0	8,3	3,1	5,4
CV	3%	8%	2%	5%

Es mostren els resultats de l'assecatge de mostres en els punts de sortida i llacunatge. De cada una de les mostres s'han fet 4 repeticions per a la mufla i 4 repeticions per l'estufa, per veure així la diferència que es pot donar fent servir dos aparells diferents per una mateixa mostra.

La taula mostra com l'estufa aconsegueix uns resultats més acurats ja que els valors dels coeficient de variació són més baixos, iguals o inferiors al 5 %. Així doncs, és més convenient utilitzar l'estufa per el procediment d'aquest paràmetre.

3.4.3 Carboni Orgànic Total

3.4.3.1 Fonament

Determina el contingut de matèria orgànica de l'aigua mitjançant la seva conversió a CO₂ a altes temperatures i en presència d'un catalitzador, el CO₂ generat es determina per espectrofotometria d'infraroig no dispersiu. Aquesta tècnica és especialment aplicable quan les concentracions de matèria orgànica són petites.

L'aparell pot mesurar el carboni total de la mostra, per eliminar el carboni inorgànic s'utilitza àcid clorhídric.

3.4.3.2 Mètode de treball i referències

a) Procediment

Per l'anàlisi de TOC s'utilitza un analitzador de la casa Shimadzu. L'aparell necessita certes condicions de treball: una pressió de 200 Kp, una temperatura de 680 °C i que no hi hagin

vibracions que el puguin desestabilitzar. Quan s'aconsegueixin aquestes condicions i siguin constants, es podrà procedir a les anàlisis.

Per valorar les mostres es necessita calibrar l'aparell mitjançant un patró de ftalat de potassi, previ a l'anàlisi de les mostres.

El procés dura 10 minuts aproximadament. Per calcular el TOC, l'aparell compara l'àrea de la mostra amb la del patró i indica quina concentració en mg C/L conté la mostra determinada.

b) Referències

- Llibre d'instruccions de l'aparell TOC-4100 de la casa Shimadzu.

3.4.4 Terbolesa

3.4.4.1 Fonament

És la manca de transparència deguda a la presència d'una àmplia varietat de sòlids en suspensió en l'aigua residual. Aquests sòlids poden ser molt diferents, com matèria orgànica, inorgànica, terra, compostos orgànics solubles colorejats, microorganismes...

La terbolesa és una expressió de la propietat òptica que es produeix quan la llum es dispersa i absorbeix en comptes de transmetre's en línia recta a través de la mostra.

La correlació de la terbolesa amb la concentració en pes de les matèries en suspensió és difícil d'establir, ja que en la dispersió lluminosa també intervenen paràmetres com el tamany, la forma i l'índex de refracció de les partícules.

Pel que fa a la conservació de les mostres, com a màxim poden estar 24 hores en completa foscor abans de ser analitzades, ja que superat aquest temps es poden produir canvis irreversibles (APHA, AWWA, WPFC, 1992).

3.4.4.2 Mètode de treball

a) Procediment

El procediment de lectura de la terbolesa es du a terme mitjançant el turbidímetre Hach 2100. Aquest aparell s'ha de calibrar cada cert temps amb les solucions de calibració, que cada una tindrà una terbolesa determinada.

Per la lectura de la mostra cal untar el vas de lectura amb un oli sintètic per omplir les possibles ratlladetes del vas i evitar, així, possibles errors en la lectura.

3.5 Proves de precisió

En el decurs de l'estada a la depuradora de Miguel Torres S.A. s'han fet dues proves per tal d'obtenir la precisió dels mètodes utilitzats en l'estudi, i si s'escau, proposar solucions.

Es considerarà un precisió acceptable quan s'obtingui un coeficient de variació inferior al 5%.

3.5.1 Precisió DQO i TOC

La Taula 3.4 es mostren les primeres i les segones proves. S'han fet 5 repeticions per cada mostra i s'han estudiat mitjançant la mitjana, la desviació típica i el coeficient de variació.

Com els resultats del TOC han estat tant bons en les primeres proves ja no s'han fet de nou.

Taula 3.4: Proves de precisió per la DQO i el TOC.

Paràmetre	Sortida	Llacunatge	Sortida	Llacunatge
	Primera prova		Segona prova	
DQO (ppm)	405,8	268,2	60,4	168,4
	476,4	232,9	54,0	168,4
	441,1	261,1	60,4	162,1
	370,5	268,2	66,7	181,1
	441,1	310,5	60,4	155,7
Mitjana	427,1	268,2	60,4	167,2
Des. Est	40,2	27,7	4,5	9,4
CV	9%	10%	7%	5%
TOC (ppm)	97,5	57,9		
	92,4	55,8		
	106,9	56,2		
	101,1	57,4		
	98,8	53,6		
Mitjana	99,4	56,2		
Des. Est	5,3	1,7		
CV	5%	3%		

Tant el coeficient de variació de les mostres de l'efluent de sortida com el de llacunatge disminueix força gràcies als canvis introduïts després de veure els resultats de les primeres proves.

El coeficient de variació mostra la reducció de l'error en el mètode, passant de un valor del 9% a un valor del 7%. Amb les mostres de llacunatge passa una cosa semblant; es veu com el coeficient de variació redueix de 10 fins al 5%, valor acceptable.

Així doncs, els resultats mostren que els canvis produïts en el mètode de la DQO, han estat positius i han reduït els coeficients de variació fins a uns valors propers al 5 %.

Els resultats referents al TOC de les primeres proves, indiquen que l'aparell té una bona precisió que es reflecteix en uns coeficients de variació del 5 i 3 % de les mostres de sortida i llacunatge respectivament.

3.5.2 Precisió MES

Aquestes proves s'han fet els mateixos dies que les proves de l'apartat anterior.

S'estudien les mostres amb els mateixos estadístics descriptius i hi ha 4 repeticions per mostra.

Taula 3.5: Proves de precisió per les MES.

Paràmetre	Sortida	Llacunatge
MES (ppm)	Primeres proves	
	160,0	108,6
	160,0	101,4
	161,7	112,9
	166,7	112,9
Mitjana	162,1	108,9
Des. Est	3,2	5,4
CV	2%	5%

Els resultats han ests tant bons en a primera prova de precisió, per això no s'han repetit posteriorment. Les desviacions estàndards i els coeficients de variació són molt bons.

3.5.3 Precisió de la terbolesa

En la Taula 3.6 s'observen les lectures del turbidímetre, amb 5 repeticions per cada mostra i efectuades el mateix dia que la resta de proves on s'hi mostren els mateixos estadístics descriptius.

Taula 3.6: Proves de precisió per la terbolesa.

Paràmetre	Sortida	Llacunatge
Terbolesa (NTU)	Primeres proves	
	49,6	60,7
	50,5	60,8
	49,4	61,7
	48,7	60,6
	49,2	58,8
Mitjana	49,5	60,5
Des. Est	0,7	1,1
CV	1%	2%

Els resultats obtinguts mostren uns coeficients de variació molt baixos, així doncs, la precisió es prou bona i no cal introduir cap canvi ni efectuar la repetició de la prova.

3.6 Estudi estadístic

S'ha estudiant la relació lineal existent entre la DQO i el TOC i entre les MES i la terbolesa, mitjança regressió lineal simple complementada per l'anàlisi de la varianza i l'estudi dels residus obtinguts.

Mitjançant un estudi de regressió podem determinar les relacions entre diferents característiques d'una població i, un cop establert un model satisfactori per aquesta relació, emprar-lo per predir resultats d'una de les característiques a partir dels valors que prenguin les altres. El model més senzill (regressió lineal simple) és la que es dona entre dues variables: la que volem predir i la que ens servirà per fer la predicció (Ras, 1993).

Seguint el model i aplicant-lo en el cas particular doncs, la població estudiada és l'aigua residual i les diferents característiques els 4 paràmetres (DQO, TOC, MES i terbolesa). S'ha escollit el model de regressió lineal per poder trobar una relació proporcional mitjançant una equació lineal amb coeficients numèrics. La recta és del tipus: $y = \alpha + \beta x$

En l'estudi, les variables independents són el TOC i la terbolesa, mentre que les dependents són la DQO i la MES.

Per establir el grau d'interdependència entre diverses variables o entre diferents conjunts de nombres es calcularà el coeficient de correlació lineal (R).

Per validar el model de regressió lineal s'ha procedit a fer l'anàlisi de la variança. Aquesta anàlisi consisteix en descompondre la variabilitat de les respostes en dues parts: en una de les parts la variabilitat queda explicada pel model, mentre que en l'altre part la variabilitat queda injustificada, anomenada variabilitat residual.

L'expressió és:

$$\text{Variabilitat Total} = \text{Variabilitat explicada} + \text{Variabilitat residual}$$

$$VT = VE + VR$$

És d'esperar doncs, que el model serà millor com més gran sigui la influència de la variabilitat explicada en la variabilitat total. Per veure el grau de variabilitat explicada pel mètode es pot

calcular el Coeficient de determinació, que com més proper sigui a 1 millor, ja que vol dir que més variabilitat queda explicada pel model:

Coeficient de determinació:

$$R^2 = VE / VT$$

L'anàlisi de la variança és més completa si es realitza una prova d'hipòtesis. Mitjançant aquesta prova, es contrasta la hipòtesi nul·la (H_0), que indica que el model no és lineal, amb la hipòtesi alterativa (H_1) que expressa que el model sí és lineal. L'estadístic de referència és F , ja que té una distribució F de Fisher, i naturalment interessa que el nivell crític sigui el més petit possible per tal d'acostar-se cap a la hipòtesi alternativa i rebutjar la nul·la.

A més a més, a cada recta se li ha associat un interval de confiança; aquest interval garanteix, amb una probabilitat determinada, que el valor del paràmetre buscat es troba dins d'aquest interval. En aquest cas, la probabilitat (o nivell de confiança) és del 95%, un valor força alt que permet afirmar que els valors es trobaran dins l'interval amb un 95% de probabilitats, o el que és el mateix, hi ha la probabilitat del 5% que els valors no es trobin dins d'aquest interval.

Per validar el model de regressió lineal d'una manera gràfica s'utilitza l'anàlisi dels residus, que es la diferència entre el valor de la variable depenent real i l'estimada.

La clau per interpretar aquest gràfic és que, si el model és correcte, els residus s'han de repartir aleatòriament, la seva mitjana ha de ser al voltant de zero i han de tenir el mateix ordre de magnitud (Ras, 1993).

Les anomalies que es presenten més sovint en un gràfic de residus són les següents:

- 1- Hi ha un residu molt allunyat del valor mitjà. Això vol dir que probablement la parella de valors allunyada és incorrecte.
- 2- No hi ha punts distribuïts a l'atzar, sinó com si pertanyessin a una corba. Aquest fet implica que la relació no és lineal.
- 3- La gràfica és creixent o decreixent. Indica que les dades no són independents i s'ha de repetir el mostreig.

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

Els resultats obtinguts en el període d'anàlisi s'estructuren en tres apartats:

- Caracterització de l'efluent de la depuradora i del llacunatge terciari.
- Estudi sobre la relació entre DQO/TOC i MES/Terbolesa.
- Estudi sobre un criteri d'abocament basat en el TOC.

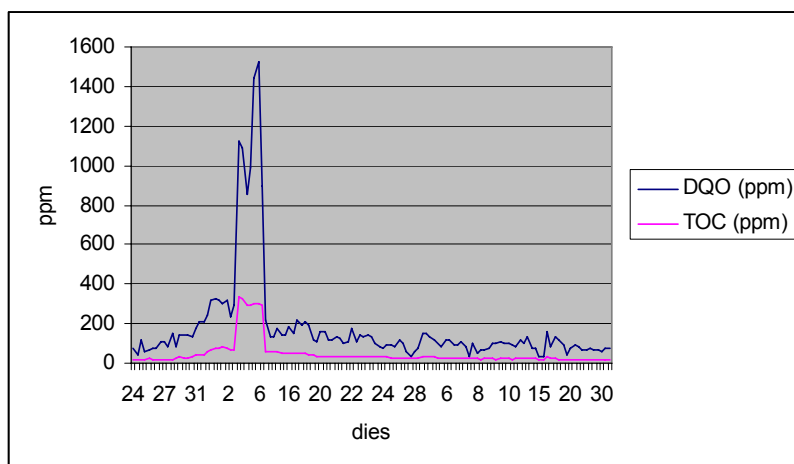
4.1 Caracterització dels efluentes

4.1.1 Efluent depuradora

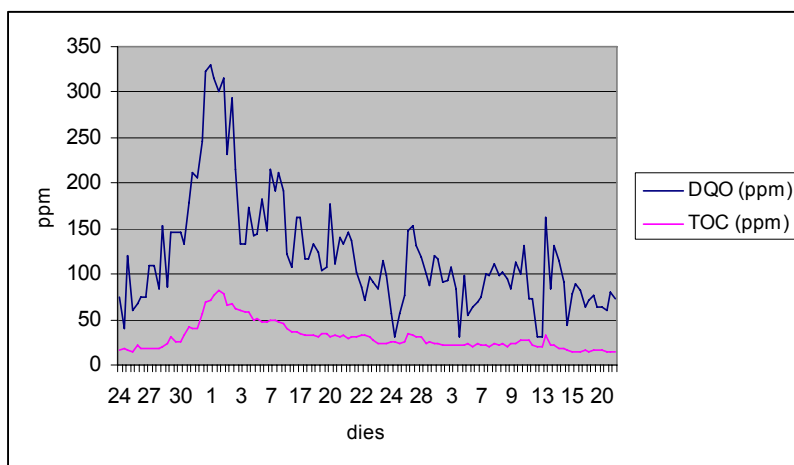
4.1.1.1 Resultats globals

En el Gràfic 4.1 es mostren els resultats obtinguts per la DQO i el TOC de l'efluent de la depuradora al llarg del temps. Es poden distingir clarament dos períodes caracteritzats tant per la DQO com pel TOC. Un molt curt corresponent als dies 3 i 6 de febrer, en que es va espallar el difusor d'oxigen del reactor i per tant correspon a un funcionament anòmal. L'altre període destacat engloba la major part de les dades, les primeres setmanes i a partir del dia 7 de febrer (els dies 24/1-2/2, 7/2-30/3 aproximadament), i correspon al resultat en règim de funcionament normal de la depuradora. El conjunt de dades d'aquest període s'anomena Dades en funcionament normal. El conjunt de totes les dades rebrà el nom de Dades totals.

Gràfic 4.1: Evolució de la DQO i el TOC en l'efluent de depuradora al llarg del temps.

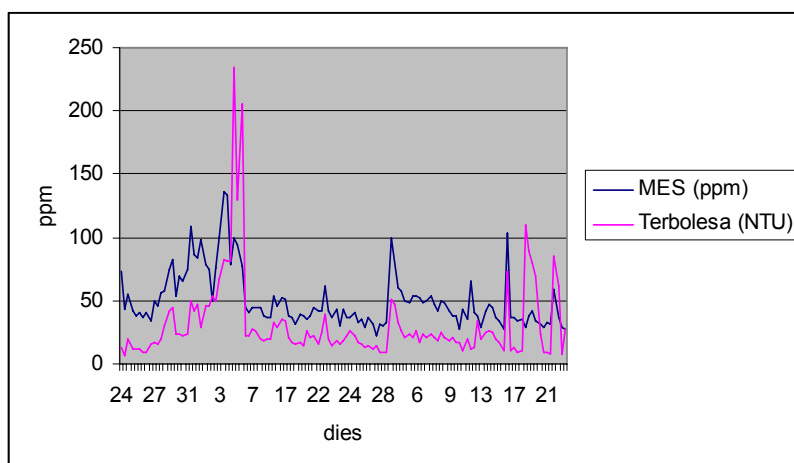


Gràfic 4.2: Evolució de la DQO i el TOC de les dades en funcionament normal en l'efluent de depuradora al llarg del temps.



Si no es té en compte el període de funcionament en avaria, s'obté el Gràfic 4.2, que mostra com la DQO és més irregular del que podia semblar en el Gràfic 4.1. Malgrat eliminar aquest període, es continua observant una franja de dies on la DQO i el TOC augmenten bastant per sobre de la resta de dades; és entre els dies 1 i 2 de febrer que augmenten els paràmetres, possiblement perquè el difusor d'oxigen del reactor començava a funcionar malament.

Gràfic 4.3: Evolució de les MES i la Terbolesa de les dades totals en l'efluent de depuradora al llarg del temps.

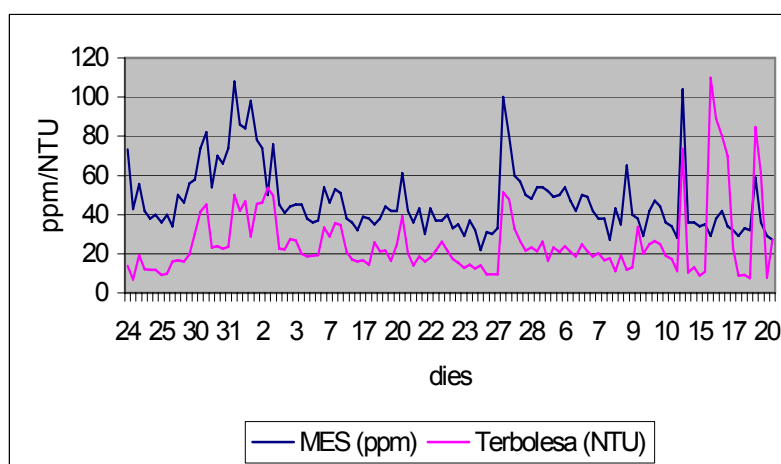


Respecte a l'evolució de les MES i la terbolesa, en el Gràfic 4.3 es pot observar que les línies traçades són força paral·leles. En general les MES es troben per sobre de la terbolesa, excepte en els dies posteriors a l'avaria i en el tram final del gràfic, on s'observa el contrari. El

fet que la terbolesa superi les MES, només ens uns dies concrets, pot ser a causa d'un error analític o bé provocada per un canvi en la tipologia de les matèries en suspensió o per

l'aparició de sòlids col·loïdals en l'aigua depurada. La terbolesa esta relacionada no només amb la concentració de sòlids en suspensió sinó també amb la mida, la forma i l'índex de refracció d'aquestes partícules. Les matèries col·loïdals donen terbolesa però no es determinen com a MES.

Gràfic 4.4: Evolució de les MES i la Terbolesa en funcionament normal en l'efluent de depuradora al llarg del temps.



En el Gràfic 4.4 es mostren les dades en règim de funcionament normal, i ja no s'observa el pic inicial del paràmetre de terbolesa, encara que persisteixen els resultats estranys dels últims dies.

Taula 4.1: Mitjanes de l'efluent de depuradora en període de funcionament normal.

	DQO (ppm)	TOC (ppm)	DQO/TOC	MES (ppm)	Terbolesa (NTU)	MES/NTU
Mínim	31,6	13,8	1,3	22,0	6,8	0,3
Màxim	329,1	81,2	8,0	108,0	110,0	6,3
Mitjana	121,8	30,8	4,1	46,9	25,6	2,3
SD	63,4	15,3	1,2	17,2	18,0	0,9
CV	52%	50%	29%	37%	70%	39%

En la Taula 4.1 es poden apreciar, pel període de funcionament normal de la depuradora, un resum dels principals resultats. Les mitjanes de DQO i MES es troben per força lluny dels límits d'abocament a llera (DQO 160 mgO₂/L i MES 80 mg/L), però els valors màxims els

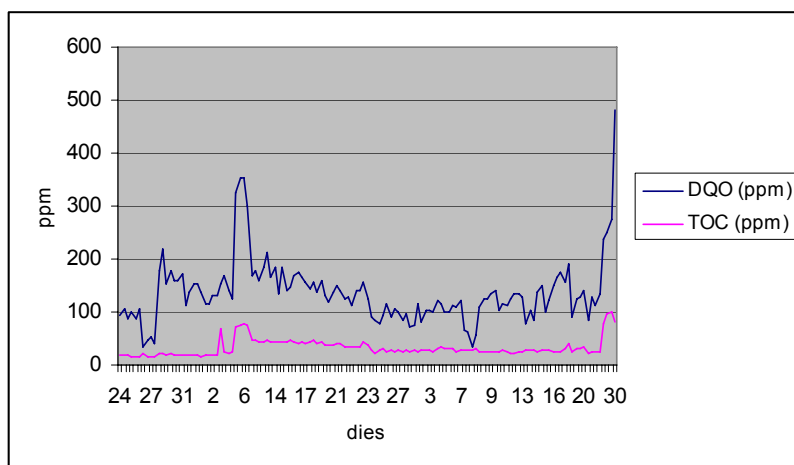
superen sobradament. L'abocament a clavegueram està garantit. Com mostra la desviació estàndard la variabilitat en els resultats dels diferents paràmetres també és molt elevada.

4.1.2 Efluent del llacunatge terciari

4.1.2.1. Resultats globals

A continuació es representa l'evolució de la DQO i el TOC de l'efluent del llacunatge terciari en el temps.

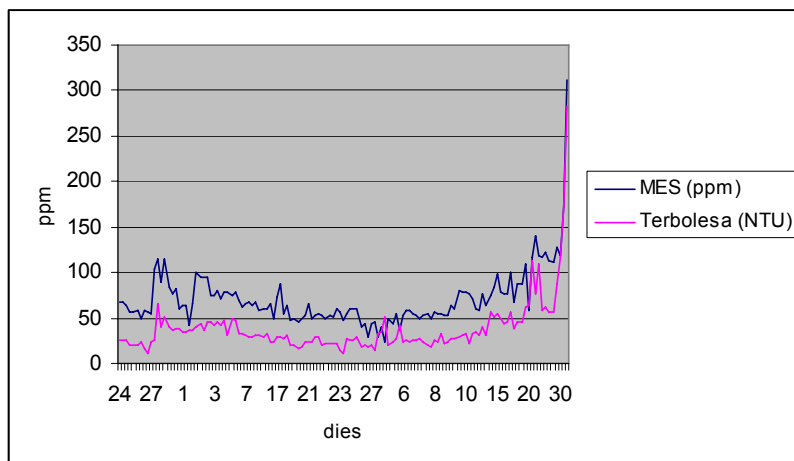
Gràfic 4.5: Evolució de la DQO i les MES en l'efluent de llacunatge terciari al llarg del temps.



En aquest punt de mostreig també s'observen les conseqüències de l'avaria, però no són tant espectaculars com en l'efluent de depuradora, per l'efecte de dilució de la bassa. En les últimes setmanes s'observa un creixement de la concentració dels dos paràmetres, possiblement causat per l'aparició d'algues degut a l'augment de radiació solar.

Tot seguit, en el Gràfic 4.5 es mostra l'evolució de les MES i la terbolesa de l'efluent del llacunatge terciari en el llarg del temps, on s'observa que les línies són força paral·leles (com en l'efluent de depuradora). En aquest cas no s'aprecia l'efecte de l'avaria, i en les últimes setmanes també es manifesta un increment dràstic dels valors paràmetres, a causa de l'aparició d'algues esmentat anteriorment.

Gràfic 4.6: Evolució de les MES i la terbolesa en l'efluent de llacunatge terciari al llarg del temps.



Taula 4.2: Mitjanes globals de l'efluent del llacunatge terciari.

	DQO (ppm)	TOC (ppm)	DQO/TOC	MES (ppm)	Terbolesa (NTU)	MES/NTU
Mínim	32,9	14,5	1,2	24,0	10,2	0,5
Màxim	480,0	100,0	10,3	312,0	282,0	5,0
Mitjana	137,2	32,4	4,5	71,0	38,0	2,1
SD	62,0	16,0	1,7	32,1	30,7	0,7
CV	45%	49%	38%	45%	81%	33%

En la taula 4.2 es mostra un resum dels principals resultats per l'efluent del llacunatge terciari. Les mitjanes de DQO i MES es troben per sota dels límits d'abocament a llera, però els valors màxims els superen amb escreix. L'abocament a clavegueram està garantit. La variabilitat en els resultats dels diferents paràmetres també és molt elevada, com en el cas de l'efluent de la depuradora.

4.1.3 Comparació efluent depuradora-llacunatge terciari

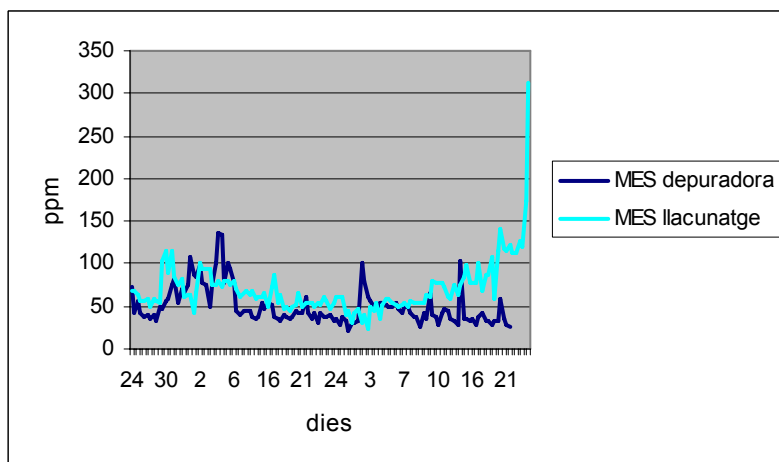
Amb totes les dades de l'efluent de depuradora i de llacunatge terciari es poden elaborar els Gràfic 4.7 i 4.8 per comparar l'evolució dels valors de la DQO i de les MES respectivament:

Gràfic 4.7: Comparació de l'evolució de la DQO de l'efluent de depuradora i llacunatge.



En el gràfic s'observa com les dues línies que representen la DOQ es van intercanviant, hi ha moments que la de llacunatge terciari supera a l'efluent de depuradora i a l'inversa. En els dies de l'avaria, queda palès l'efecte amortidor de la càrrega orgànica en el llacunatge terciari, ja que la pujada de la DQO és molt menys pronunciada. A partir del dia 25 de febrer aproximadament, s'observa com la càrrega l'efluent del llacunatge augmenta de mica en mica continuadament, pensem que degut al problema de la formació d'algues esmentat amb anterioritat.

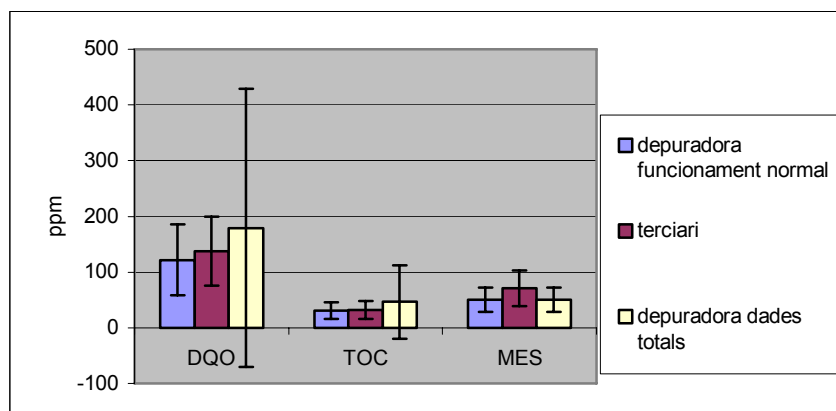
Gràfic 4.8: Comparació de l'evolució de les MES de l'efluent de depuradora i llacunatge.



El Gràfic 4.8 mostra com les línies també s'intercanvien, hi ha moments que els valors de l'efluent de depuradora superen els de llacunatge i a l'inrevés. En general però, el contingut de MES de l'efluent de llacunatge és major que el de depuradora, i sobretot a partir de les últimes setmanes a causa de la formació d'algues.

En el Gràfic 4.9 es poden comparar les mitjanes i les desviacions estàndards dels diferents conjunts de dades.

Gràfic 4.9: Comparació de les mitjanes de la DQO, TOC i MES en cada punt de mostreig.



S'observa com en les mitjanes per la DQO i les MES del llacunatge superen, les de la depuradora en règim de funcionament normal. Respecte el paràmetre de TOC quasi no hi ha variació. En aquests grups de dades la dispersió és del mateix ordre per els tres paràmetres.

Si estudiem les mitjanes de les dades globals de l'efluent de la depuradora, es detecta que per la càrrega orgànica (DQO i TOC) sempre son superiors a la resta i a més mostren una variabilitat molt més alta. Cal recordar que aquest grup de dades inclou els resultats del funcionament en avaria. Si comparem aquestes mitjanes amb les del llacunatge es constata la disminució de la càrrega orgànica en aquesta última instal·lació, es a dir, el seu efecte diluidor.

En la Taula 4.3 es mostren els percentatges d'abocament a llera dels diferents grups de dades estudiades, en funció de la DQO i les MES. S'observa que hi ha un alt percentatge d'efluent que pot ser abocat a llera directament pels dos paràmetres. Pel que fa a la DQO no hi ha massa diferència entre la depuradora i el llacunatge, es a dir, es torna a constatar l'efecte amortidor de la càrrega orgànica que te el llacunatge terciari. Per les MES, els resultats són clarament millors en l'efluent de la depuradora segurament per l'empitjorament que pateix aquest paràmetre en el llacunatge, per la proliferació d'algues

Taula 4.3: Percentatge d'abocament a llera segons la DQO i les MES.

	DQO	MES
Dades totals depuradora	76	90
Dades depuradora funcionament normal	81	93
Llacunatge	80	77

4.2 Relacions entre variables

Es presenten dos tipus de regressions per a cada paràmetre de cada un dels punts de mostreig. La primera s'ha obtingut amb el conjunt total de les dades que s'anomena Dades totals. A partir de la primera regressió s'ha intentat millorar els models obtinguts, per aquesta raó s'han suprimit les observacions extremes i s'ha procedit a realitzar la segona regressió. Aquesta segona regressió doncs, està elaborada amb el que el conjunt d'observacions anomenades Dades parcials.

4.2.1 Efluent de depuradora

4.2.1.1 Regressió DQO-TOC

a) Dades totals

Els resultats de la regressió lineal efectuada entre les variables DQO i TOC de les dades totals es mostra en la següent taula:

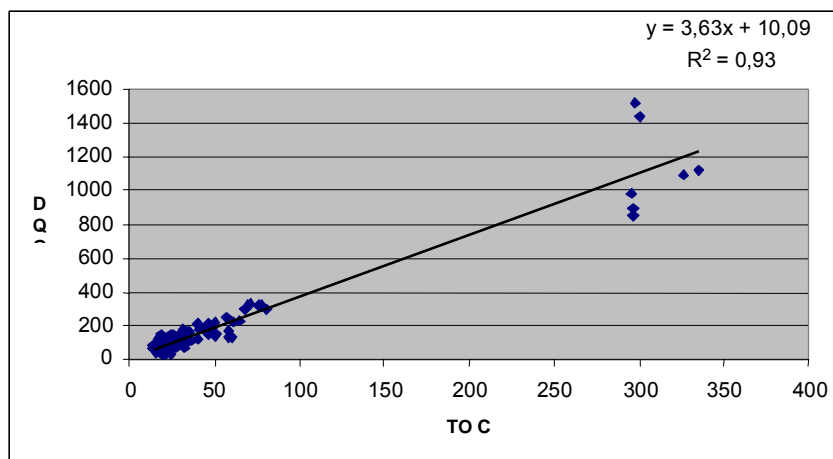
Taula 4.4: Resultats obtinguts en la regressió lineal entre la DQO i el TOC de les dades totals de l'efluent de depuradora.

Variables		n	Equació	R	R ²	Interval confiança 95 %		Valor P	Error estàndard
Independent	Dependent	127	3,63*TOC+10,096	0,96	0,93	α	β	<0,001	66,5
TOC	DQO					-4,43	3,46		
						24,63	3,82		

Les dades s'ajusten molt bé al model de regressió lineal ($R = 0,96$, $P < 0,001$), i el model proposat explica la major part de la variabilitat entre les dades ($R^2 = 0,93$). El pendent de la recta obtinguda s'ajusta als valors que la bibliografia assenyala com habituals (Metcalf Eddy, 1995). No obstant, s'ha de recordar que es tracta d'un conjunt de dades amb dos grups

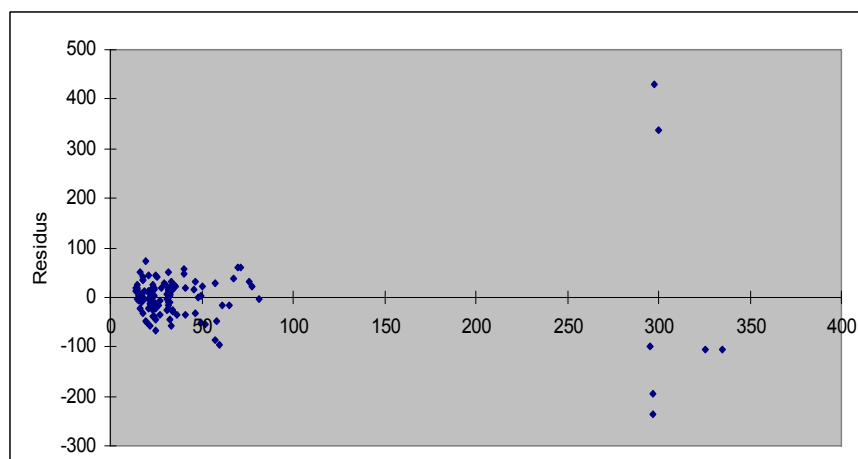
obtinguts en rangs clarament força distanciats, sense observacions en la zona central (Gràfic 4.10), la qual cosa indica un limitació del model proposat. Això queda corroborat per la distribució incorrecta dels residus (Gràfic 4.11).

Gràfic 4.10: Regressió de les dades totals de DQO i TOC en l'efluent de depuradora.



Les dades obtingudes per la DQO comprenen els valors des de 40 fins a 1500 ppm i pel TOC des de 30 a 350 ppm aproximadament.

Gràfic 4.11: Residus de la relació DQO/TOC de les dades totals en l'efluent de depuradora.



b) Dades parcials

En el cas de les dades parcials, els resultats obtinguts en la regressió lineal efectuada entre les variables de DQO i TOC es mostra a continuació:

Taula 4.5: Resultats obtinguts en la regressió lineal entre la DQO i el TOC de les dades parcials de l'efluent de depuradora.

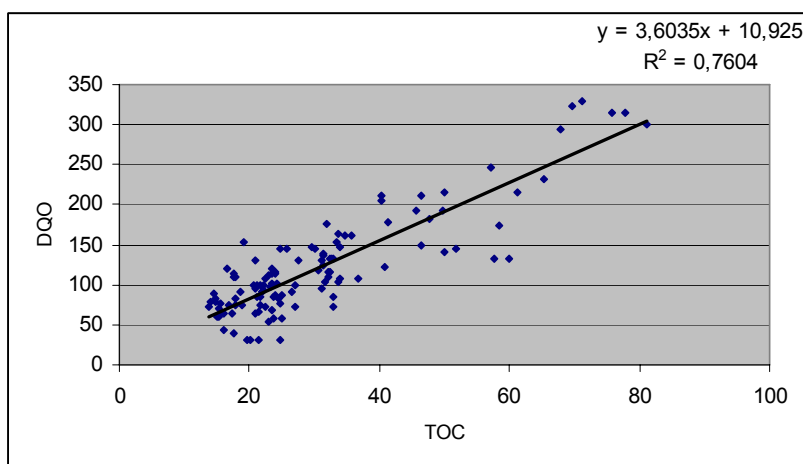
Variables		n	Equació	R	R ²	Interval confiança 95 %		Valor P	Error estàndard
Independent	Dependent	116	3,60*TOC+10,92	0,87	0,76	α	β	<0,001	31,2
TOC	DQO					-1,98	3,23		
						23,82	3,98		

Tot i que R i R² disminueixen respecte les dades totals, es continua observant una bona correlació entre les dues variables (R= 0,87, P< 0,001) i el model explica la major part de la variabilitat entre les dades (R²= 0,76).

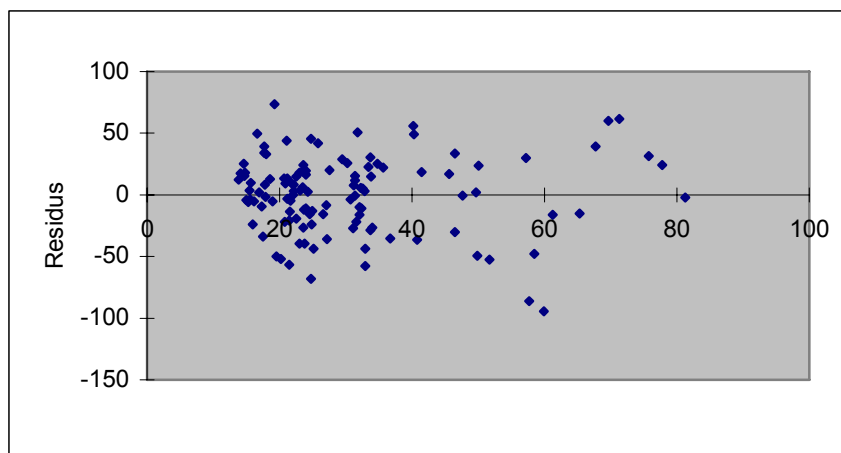
En comparació amb les dades totals, no s'observa la zona central del gràfic sense dades, i la distribució dels residus (Gràfic 4.13) és força correcte, per tant això valida el model de regressió proposat.

No obstant, la recta obtinguda és exactament la mateixa que en les dades totals. Tot i així es redueix l'error estàndard fins a la meitat, el que corrobora un model molt més correcte que l'anterior.

Gràfic 4.12: Regressió de les dades totals de DQO i TOC en l'efluent de depuradora.



Gràfic 4.13: Residus de la relació DQO/TOC de les dades parcials en l'efluent de depuradora.



Els rang dels valors estudiats ha disminuït, passant a concentracions de TOC mínim de 90 fins a un màxim de 85 ppm i per la DQO de 40 a 350 ppm aproximadament.

4.2.1.2 Regressió MES-Terbolesa

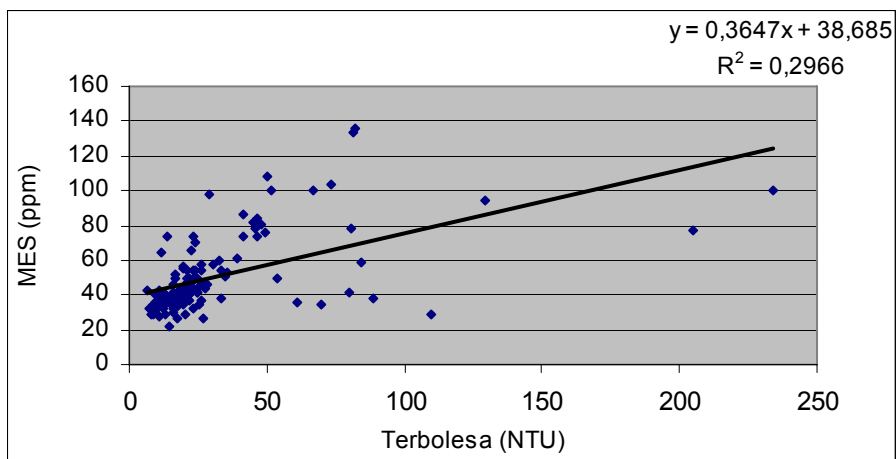
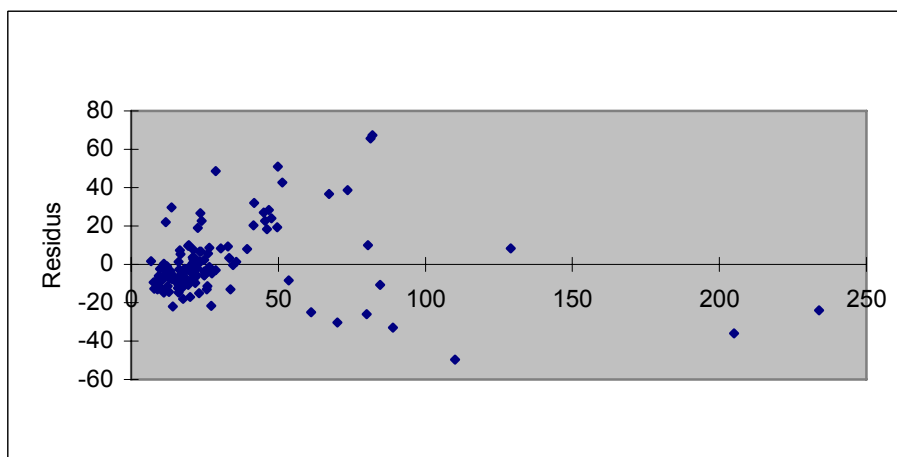
a) Dades totals

Els resultats de la regressió lineal realitzada entre les variables de terbolesa i MES per les dades totals es mostra en la Taula 4.9.

Taula 4.6: Resultats obtinguts en la regressió lineal entre les MES i la terbolesa de les dades totals de l'efluent de depuradora.

Variables		n	Equació	R	R ²	Interval confiança 95 %		Valor P	Error estàndard
Independent	Dependent	123	0,37*NTU+38,69	0,54	0,29	α	β	<0,001	18,4
Terbolesa	MES					34,12	0,26		
						43,25	0,47		

Les dades no s'ajusten gaire bé al model de regressió lineal, ja que el coeficient de linealitat es força baix tot i que l'anàlisi de la variança indica que el model és significatiu ($R = 0,54$, $P < 0,001$). El model proposat explica poc la variabilitat entre les dades ($R^2 = 0,29$) i la distribució dels residus es molt irregular (Gràfic 4.15).

Gràfic 4.14: Regressió de les dades totals de MES/terbolesa en l'efluent de depuradora**Gràfic 4.15:** Residus de la relació MES/terbolesa de les dades totals en l'efluent de depuradora.

El rang de valors estudiats en el cas de la terbolesa va des de 30 fins a 250 NTU, mentre que en el cas de les MES va des de 20 fins a 140 ppm.

Aquesta baixa correlació lineal entre les dues variables pot atribuir-se a diverses causes:

- La correlació entre la terbolesa i la concentració en pes de les matèries en suspensió és difícil d'establir, ja que en la dispersió lluminosa també intervenen paràmetres com el tamany, la forma i l'índex de refracció de les partícules (APHA, AWWA, WPFC, 1992).
- Les mostres s'analitzaven passades les 24 hores. Aquest procediment és erroni segons el que s'ha explicat anteriorment (veure apartat 3.4.4.1).

- En cap moment es va fer una calibració de l'aparell per desconexió. Aquest fet pot influir en l'exactitud, i per tant pot ser que els valors no es correspongui amb la realitat (veure apartat 3.4.4.2).

b) Dades parcials

Els resultats obtinguts a partir de les dades parcials en la regressió lineal entre la terbolesa i les MES es mostren en la Taula 4.10.

Taula 4.7: Resultats obtinguts en la regressió lineal entre les MES i al terbolesa de les dades parcials de l'efluent de depuradora.

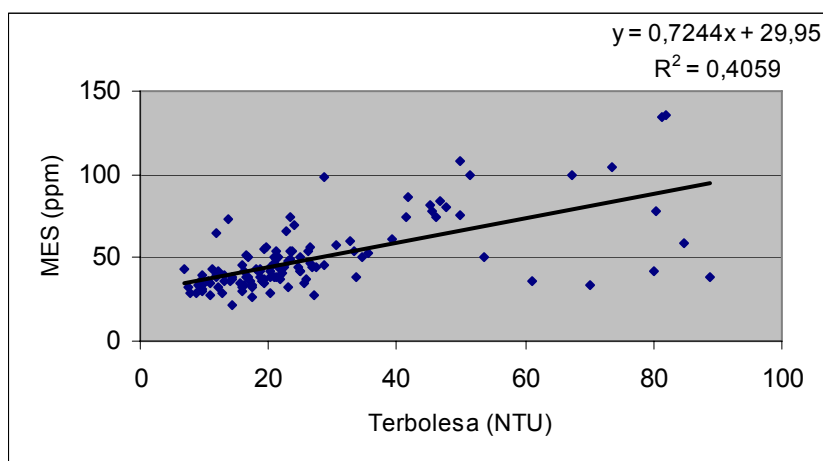
Variables		n	Equació	R	R ²	Interval confiança 95 %		Valor P	Error estàndard
Independent	Dependent	119	0,72*NTU+29,95	0,64	0,41	α	β	<0,001	16,4
Terbolesa	MES					35,16	0,88		
						24,74	0,56		

S'observa una correlació força bona entre les dues variables ($R = 0,64$, $P < 0,001$). El model explica quasi bé la meitat de la variabilitat entre les dades ($R^2 = 0,41$).

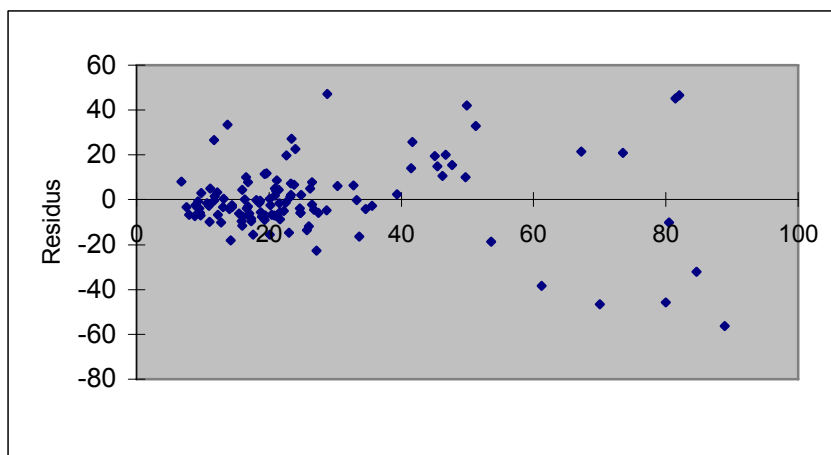
En comparació amb les dades totals, s'observen les dades distribuïdes al llarg de la gràfica, amb la qual cosa la distribució dels residus (Gràfic 4.17) és més homogènia.

La recta obtinguda en aquest cas es considera millor que en les dades totals, ja que R i R^2 són lleugerament més grans i l'error estàndard disminueix una mica.

Gràfic 4.16: Regressió de les dades parcials de MES/terbolesa en l'efluent de depuradora.



Gràfic 4.17: Residus de la relació MES/terbolesa de les dades parcials en l'efluent de depuradora.



El rang de valors per la terbolesa va des de 10 fins a 90 NTU i per les MES l'interval va des de 30 fins a 145 aproximadament.

4.2.2 Efluent de llacunatge de terciari

4.2.2.1 Regressions DQO-TOC

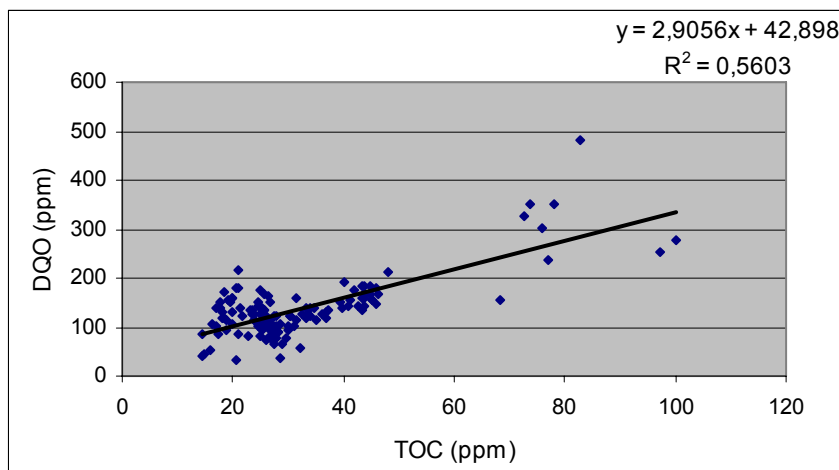
a) Dades totals

Els resultats de la regressió lineal efectuada entre les variables de DQO i TOC de les dades totals es mostra en la Taula 4.8:

Taula 4.8: Resultats obtinguts en la regressió lineal entre la DQO i el TOC de les dades totals de l'efluent de llacunatge terciari.

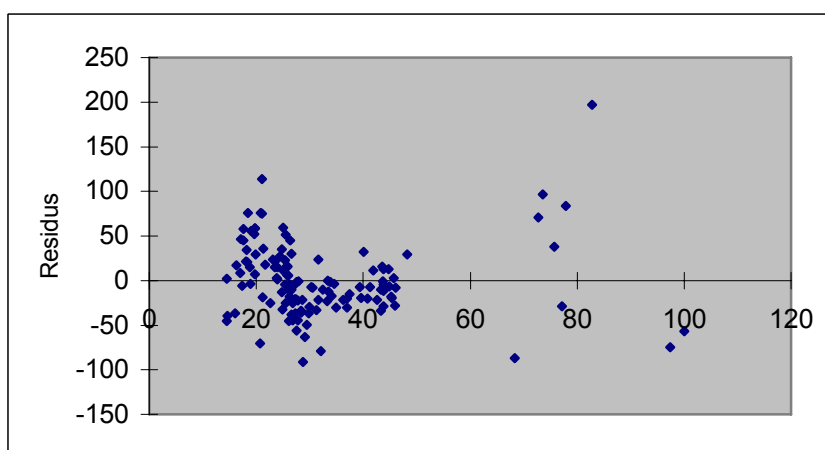
variables		n	Equació	R	R ²	Interval confiança 95 %		Valor P	Error estàndard
Independent	Dependent	129	2,90*TOC+42,89	0,75	0,56	α	β	<0,001	41,3
TOC	DQO					26,57	2,45		
						59,23	3,36		

Les variables s'ajusten força bé al model de regressió lineal ($R = 0,75$, $P < 0,001$), i el model proposat explica més de la meitat de la variabilitat entre les dades ($R^2 = 0,56$). El pendent de la recta obtinguda s'ajusta als valors teòrics que la bibliografia assenyalava com habituals. En els Gràfic 4.18 s'observa un grup de dades aïllades, la qual cosa es confirma amb el gràfic de residus, el Gràfic 4.19 i per tant el model proposat mostra limitacions.

Gràfic 4.18: Regressió de les dades totals de DQO/TOC en l'efluent de llacunatge.

Si es compara el valor d'aquesta recta amb la del Gràfic 4.10, referent a l'efluent de depuradora, es veu com el pendent de l'actual és menor per unes 6 dècimes, i per tant s'acosta més a valors teòrics de 2,67, que s'esmenta a la bibliografia general per la relació DQO/TOC.

Això pot ser a causa de diversos factors com per exemple l'augment relatiu de compostos difícilment oxidables, és a dir refractaris, que tenen una baixa relació DQO/TOC o bé per l'augment de compostos amb una relació DQO/TOC més propera a la teòrica, que podria ser per la presència de les algues.

Gràfic 4.19: Residus de la relació DQO/TOC de les dades totals en l'efluent de llacunatge.

El rang dels valors de la DQO va des de 40 fins a 500 ppm i pel TOC des de 15 fins a 100 ppm aproximadament.

b) Dades parcials

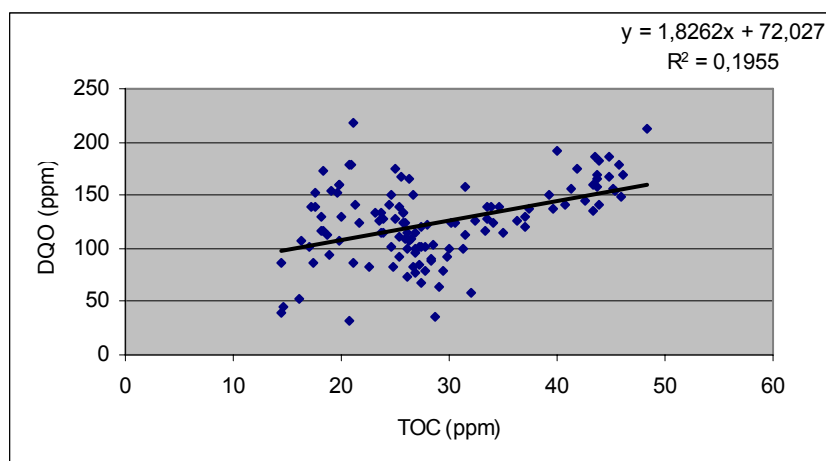
En el cas de les dades parcials, els resultats obtinguts en la regressió lineal efectuada entre les variables de DQO i TOC es mostra en la taula següent:

Taula 4.9: Resultats obtinguts en la regressió lineal entre la DQO i el TOC de les dades parcials de l'efluent de llacunatge terciari.

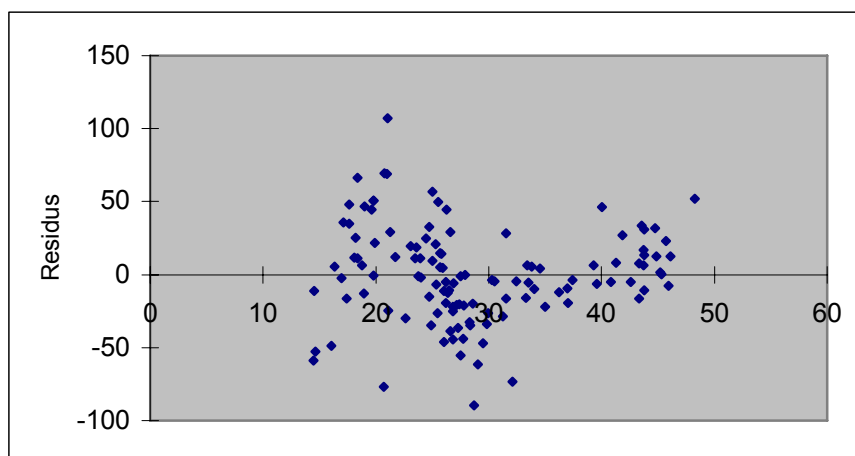
variables		n	Equació	R	R ²	Interval confiança 95 %		Valor P	Error estàndard
Independent	Dependent	120	1,82*TOC+72,03	0,44	0,20	α	β	<0,001	32,7
TOC	DQO					51,68	1,15		
						92,37	2,50		

Les dades no s'ajusten massa bé al model de regressió lineal tot i ser significatiu ($R = 0,44$, $P < 0,001$), i el model proposat explica poc la variabilitat de les dades ($R^2 = 0,20$). El pendent de la recta obtinguda és força inferior als valors teòrics que la bibliografia assenyala com valors teòrics. Les dades queden molt ben distribuïdes en el gràfic, també representat en el Gràfic 4.21, el gràfic dels residus. L'error disminueix força respecte les dades totals.

Gràfic 4.20: Regressió de les dades parcials de DQO/TOC en l'efluent de llacunatge.



Gràfic 4.21: Residus de la relació DQO/TOC de les dades parcials en l'efluent de llacunatge.



El rang de valors estudiats pel TOC va des de 15 fins a 50 ppm mentre que per la DQO va des de 30 fins a 250 ppm aproximadament.

4.2.2.2 Regressió MES-Terbolesa

a) Dades totals

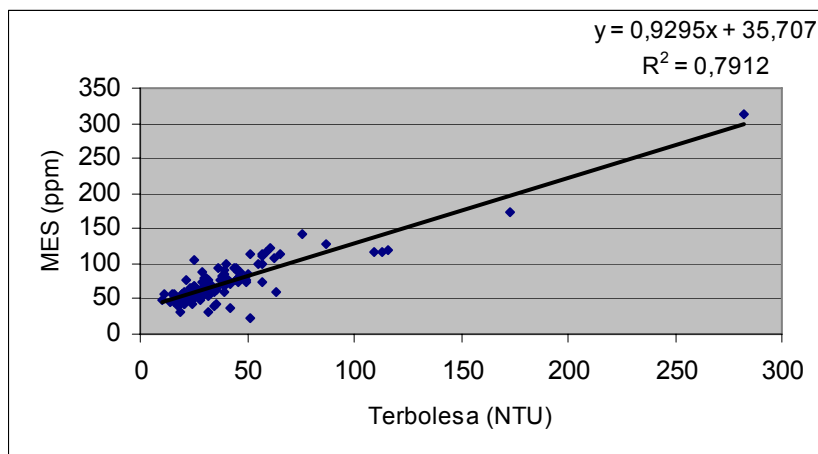
Els resultats obtinguts en la regressió lineal entre la terbolesa i les MES per les dades totals es mostren en la Taula 4.10:

Taula 4.10: Resultats obtinguts en la regressió lineal entre les MES i la terbolesa de les dades totals de l'efluent de llacunatge terciari.

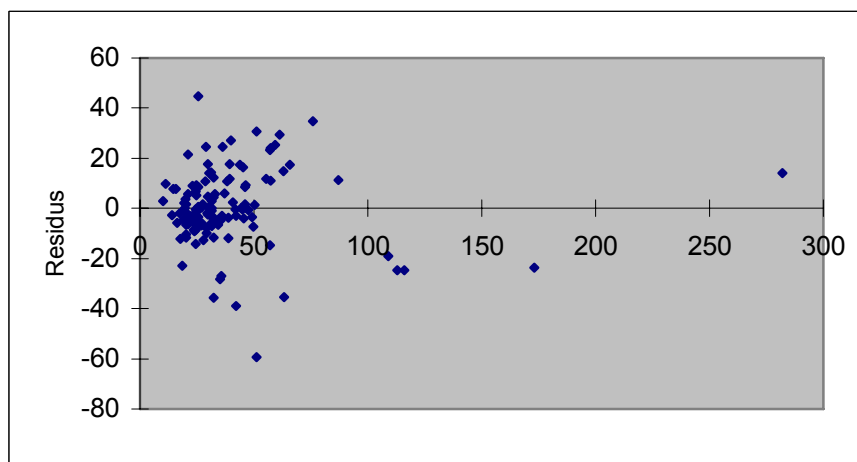
variables		n	Equació	R	R²	Interval confiança 95 %		Valor P	Error estàndard
Independent	Dependent	129	0,93*NTU+35,71	0,89	0,79	α	β	<0,001	14,7
Terbolesa	MES					31,62	0,85		
						39,79	1,01		

Les dades s'ajusten molt bé al model de regressió lineal ($R = 0,89$, $P < 0,001$), i el model proposat explica una bona part de la variabilitat entre les dades ($R^2 = 0,79$). Malgrat això, el Gràfic 4.22 adverteix que s'ha de tenir en compte que es tracta d'un conjunt de dades amb dues dades puntuals molt allunyades del grup majoritari obtinguts, la qual cosa indica un limitació del model proposat. Aquesta també es reflecteix en la distribució dels residus (Gràfic 4.23).

Gràfic 4.22: Regressió de les dades totals de MES/terbolesa en l'efluent de llacunatge.



Gràfic 4.23: Residus de la relació MES/terbolesa de les dades totals en l'efluent de llacunatge.



L'interval de valors de les dades estudiades està comprès entre 25 i 300 NTU per la terbolesa i de 20 fins a 300 ppm de les MES.

b) Dades parcials

El resultat de la regressió lineal entre les variables de MES i terbolesa es mostren a continuació en la Taula 4.11.

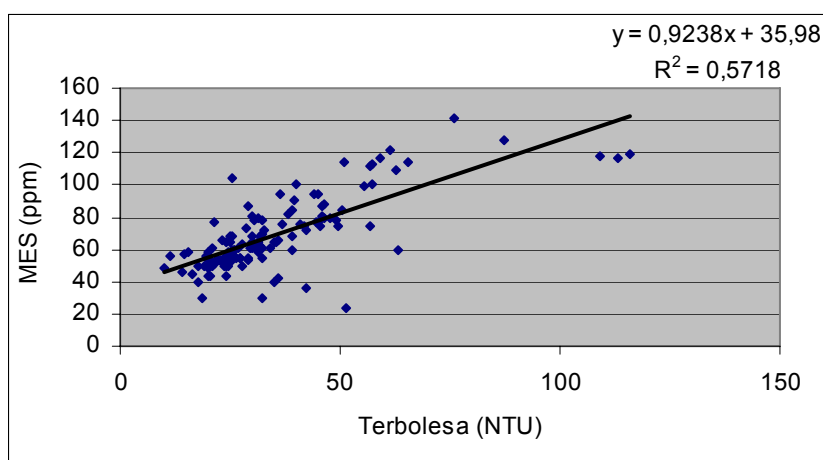
Taula 4.11: Resultats obtinguts en la regressió lineal entre les MES i la terbolesa de les dades parcials de l'efluent de llacunatge terciari.

variables		n	Equació	R	R ²	Interval confiança 95 %		Valor P	Error estàndard
Independent	Dependent	127	0,92*NTU+35,97	0,76	0,57	α	β	<0,001	14,6
Terbolesa	MES					30,40	0,78		
						41,56	1,07		

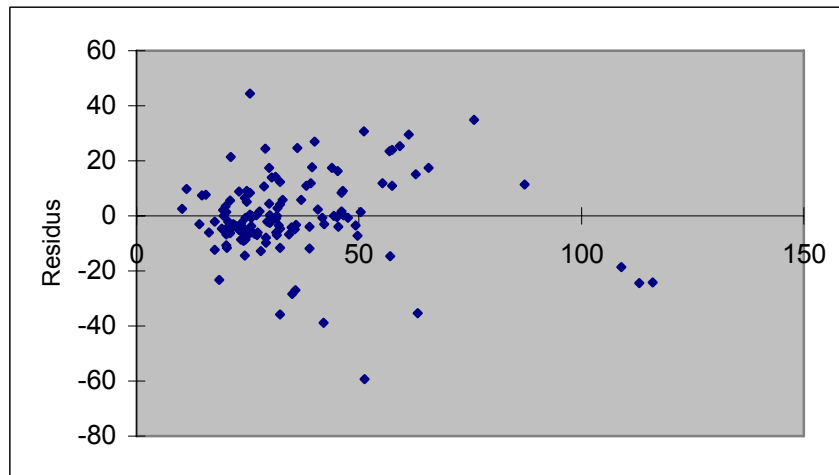
Les dades s'ajusten força bé al model de regressió lineal ($R = 0,76$, $P < 0,001$), i el model proposat explica més de la meitat de la variabilitat entre les dades ($R^2 = 0,57$). Tot i això es continua observant un grup petit de dades aïllades, la qual cosa es confirma amb el gràfic de residus, el Gràfic 4.25. Encara que es destrüin el grup de dades aïllades els resultats no milloren.

Si es compara amb la recta anterior, R i R^2 disminueixen i l'error no millora, però la distribució dels residus sí que millora.

Gràfic 4.24: Regressió de les dades parcials de MES/terbolesa en l'efluent de llacunatge.



Gràfic 4.25: Residus de la relació MES/terbolesa de les dades parcials en l'efluent de llacunatge.



El rang dels valors estudiats avarca des de 15 fins a 120 NTU de terbolesa mentre que per les MES va des de 20 fins a 140 ppm.

4.2.3 Conclusions parcials

Taula 4.12: Resum de les regressions obtingudes per tots els grups de dades i els dos punts de mostreig.

	Relació	DT	DP
Depuradora	DQO/TOC	$DQO=3,63*TOC+10,09$ $R^2=0,93$	$DQO=3,60*TOC+10,92$ $R^2=0,76$
	MES/NTU	$MES=0,37*terbolesa+38,69$ $R^2=0,29$	$MES=0,72*terbolesa+29,95$ $R^2=0,41$
Llacunatge	DQO/TOC	$DQO=2,90*TOC+42,8$ $R^2=0,56$	$DQO=1,82*TOC+72,0$ $R^2=0,20$
	MES/NTU	$MES=0,93*terbolesa+35,71$ $R^2=0,79$	$MES=0,92*terbolesa+35,97$ $R^2=0,57$

Pel que fa a als models lineals obtinguts a partir de les dades de l'efluent de la depuradora, són millors, per les justificacions anteriors, els del conjunt de dades parcials, mentre que per l'efluent del llacunatge terciari són més correctes els de les dades totals.

4.3 Determinació del criteri de decisió d'abocament basat en el TOC

4.3.1 Procediment

Per establir el criteri d'abocament basat en el TOC s'ha de treballar en dos nivell complementaris:

1r nivell: Fixació del TOC.

Per determinar el TOC màxim s'utilitza, de les rectes de regressió obtingudes, la més desfavorable, en aquest cas la resultant dels coeficients (α i β) de l'interval de confiança superior. El TOC límit serà el que, a partir d'aquesta recta doni lloc a un valor estimat de la $DQO \leq 160 \text{ mg O}_2/\text{L}$, que correspon el límit d'abocament a llera. La utilització de l'interval de confiança ens permet assegurar l'afirmació anterior amb una probabilitat del 95%.

2n nivell: Comprovació del percentatge d'error real efectuat a partir del valor de TOC fixat.

Per realitzar aquest estudi s'han seguit els següents passos:

- 1- S'han ordenat de menor a major els resultats experimentals respecte al paràmetre TOC.
- 2- Pel valor de TOC fixat en el primer nivell, s'han comptat els valors de DQO reals que superaven els 160 mg O₂/L i s'ha expressat aquest error com a percentatge respecte el nombre d'observacions estudiades.
- 3- Aquest procés s'ha repetit per valors més baixos de TOC per comprovar si es pot augmentar la seguretat del criteri de decisió.

4.3.2 Efluent de depuradora

4.3.2.1 Fixació del TOC

En el grup de dades parcials (recta escollida) les rectes de regressió obtingudes s'indiquen a continuació:

Taula 4.13: Equacions DQO/TOC per l'efluent de depuradora segons l'interval de confiança.

Nomenclatura	Ajust	Equació
E1	Interval de confiança inferior	$DQO_1 = 3,23 \cdot TOC - 1,98$
E2	Interval òptim	$DQO_2 = 3,60 \cdot TOC + 10,92$
E3	Interval de confiança superior	$DQO_3 = 3,98 \cdot TOC + 23,82$

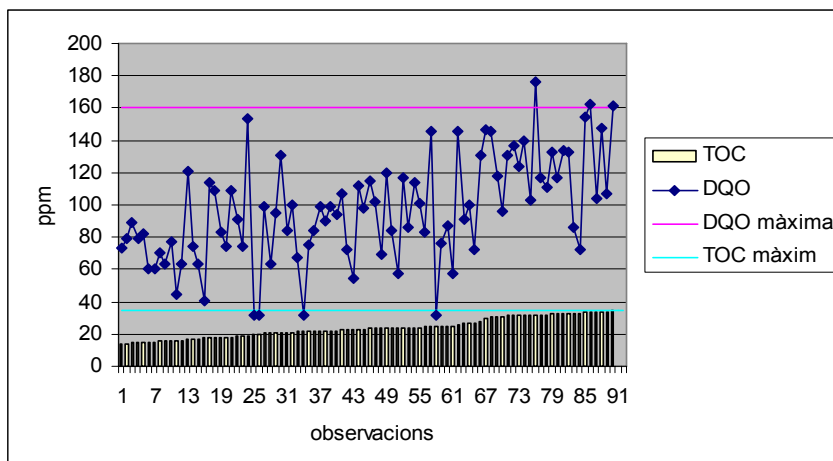
En la Taula 4.14 es mostra que per l'E3, 34 mg/L és el valor de TOC al què li correspon una DQO de 160 mg O₂/L, mentre que per la recta que millor s'ajusta (E2), el valor és inferior. També s'indiquen els valors de DQO obtinguts a partir de les E2 i E3 per valors inferiors al TOC màxim.

Taula 4.14: Valors de DQO per E2 i E3.

E3	E2	TOC
DQO ₃	DQO ₂	
163	137	35
159	133	34
155	130	33
151	126	32
147	123	31
143	119	30

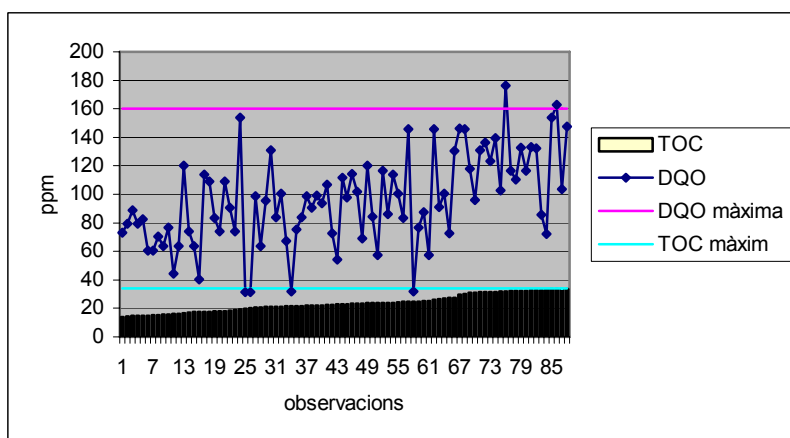
Per tant, a partir d'un TOC de 34 ppm es pot assegurar amb un 95% de significació que la DQO serà igual o inferior a 160 ppm. Aquest criteri es complementa amb una prova d'error real realitzat.

Gràfic 4.26: Observacions superiors a la DQO màxima amb un TOC inferior a 35 ppm en l'efluent de depuradora.



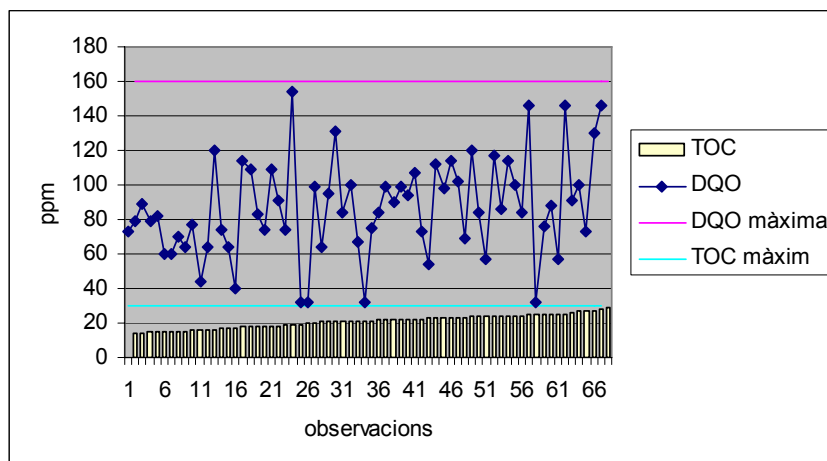
Si es fixa el valor màxim de TOC fins a 35 ppm, disminueixen, en una, les dades que superen el valor màxim de DQO. Per tant, el % d'error disminueix.

Gràfic 4.27: Observacions superiors a la DQO màxima amb un TOC inferior a 34 ppm en l'efluent de depuradora.



En reduir el TOC fins a 34 ppm, són dues les observacions que superen la DQO màxima.

Gràfic 4.28: Observacions superiors a la DQO màxima amb un TOC inferior a 30 ppm en l'efluent de depuradora.



Però s'ha de disminuir el valor de TOC fins a 30 ppm per observar que cap dada supera els 160 ppm de DQO.

Si es determina el % percentatge d'error, Taula 4.15, s'observa que amb 35 ppm de TOC el % d'error és de 3,33%, i si disminueix el TOC disminueix l'error. Tots els % d'errors són baixos, amb 34 ppm de TOC és només de 2,27 %, i amb 30 ppm l'error és zero.

S'ha de tenir en compte, però que com més es redueix el TOC, menys aigua es pot abocar a llera. Per exemple del conjunt de mostres estudiades, la limitació del TOC a 30 ppm implicaria que només aproximadament el 50% podria directament abocar-se a llera.

Taula 4.15: % d'error per diferents nivells de TOC en l'efluent de depuradora.

TOC	% error	% Abocaments a llera segons TOC
35	$(3/90)*100= 3,33\%$	$(90/124)*100=73$
34	$(2/88)*100 = 2,27\%$	$(88/124)*100= 71$
33	$(1/84)*100 = 1,19 \%$	$(84/124)*100= 68$
30	$(0/ 67)*100 =0\%$	$(67/124)*100= 54$

4.3.3 Efluent de llacunatge terciari

4.3.3.1 Fixació del TOC

En el grup de dades parcials les rectes de regressió obtingudes s'indiquen a continuació:

Taula 4.16: Equacions DQO/TOC per l'efluent de llacunatge segons l'interval de confiança.

Nomenclatura	Ajust	Equació
E1	Interval de confiança inferior	$DQO_1 = 2,45 \cdot TOC + 26,52$
E2	òptim	$DQO_2 = 2,90 \cdot TOC + 42,89$
E3	Interval de confiança superior	$DQO_3 = 3,36 \cdot TOC + 59,23$

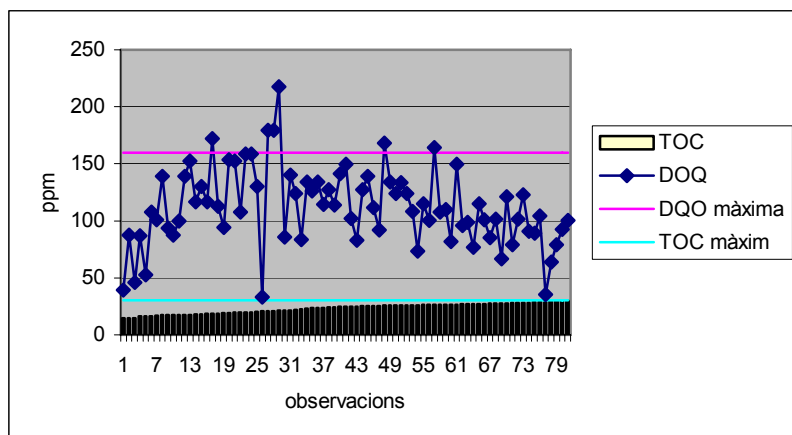
En la Taula 4.17 es mostra que per l'E3, 31 mg/L és el valor de TOC al què li correspon una DQO de 160 mg O₂/L, mentre que per la recta que millor s'ajusta (E2), el valor és inferior. També s'indiquen els valors de DQO obtinguts a partir de les E2 i E3 per valors inferiors al TOC màxim.

Taula 4.17: Valors de DQO per E2 i E3.

E3	E2	TOC
DQO ₃	DQO ₂	
163	133	31
160	130	30
157	127	29
153	124	28

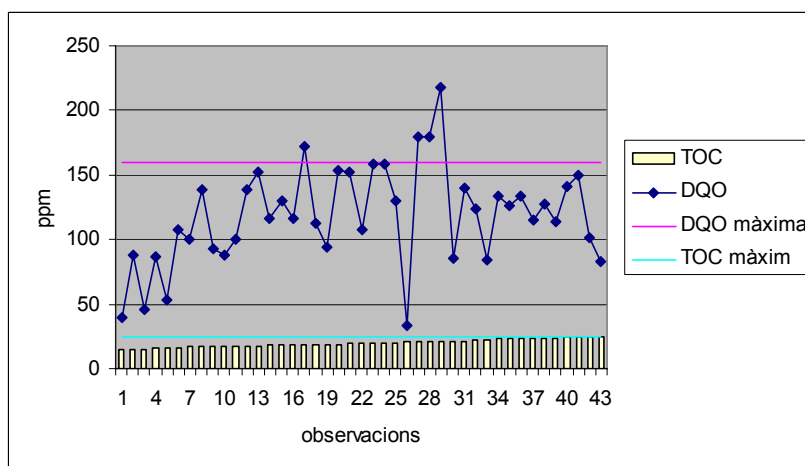
Per tant, a partir d'un TOC de 30 ppm es pot assegurar amb un 95% de significació que la DQO serà igual o inferior a 160 ppm. Aquest criteri es complementa amb una prova d'error real realitzat.

Gràfic 4.29: Observacions superiors a la DQO màxima amb un TOC inferior a 30 ppm en l'efluent de llacunatge.



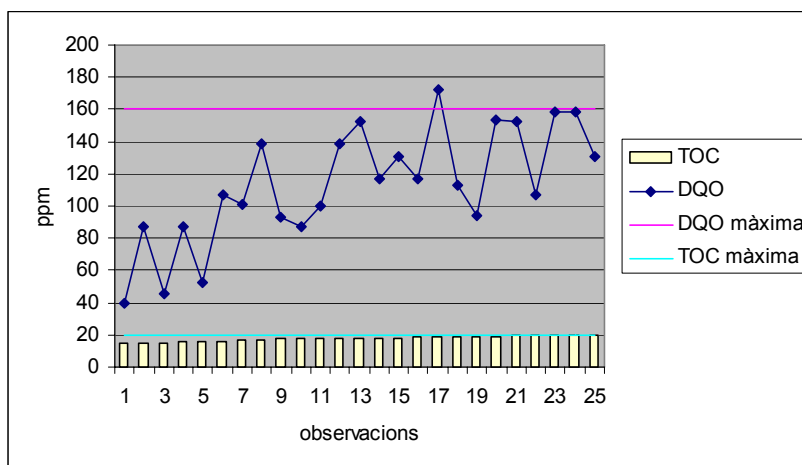
Amb el valor màxim de TOC fixat, són set les dades que sobrepassen la DQO màxima.

Gràfic 4.30: Observacions superiors a la DQO màxima amb un TOC inferior a 25 ppm en l'efluent de llacunatge.



S'ha de baixar el nivell de TOC fins a 25 ppm per trobar només tres dades superiors a 160 ppm de DQO.

Gràfic 4.31: Observacions superiors a la DQO màxima amb un TOC inferior a 20 ppm en l'efluent de llacunatge.



Si es disminueix el valor màxim de TOC fins a 20 ppm, ja només hi ha una dada que supera el valor màxim de DQO.

En definitiva, si es calcula l'error real a partir de les dades disponibles, a la Taula 4.18, s'observa que amb 30 ppm de TOC el % d'error és de 6,97, i si disminueix el TOC, l'error augmenta. No és fins al valor de 20 ppm de TOC que el percentatge d'error disminueix, arribant al valor de 3,84. Si es fixés el valor de 20 ppm de TOC, del conjunt de dades estudiades només podrien abocar-se a llera al voltant del 20 %.

Taula 4.18: % d'error per diferents nivells de TOC en l'efluent de llacunatge.

TOC	% error	% Abocaments a llera segons TOC
30	$(6/86) \cdot 100 = 6,97\%$	67
25	$(4/44) \cdot 100 = 9,09\%$	34
20	$(1/26) \cdot 100 = 3,84\%$	20

5. CONCLUSIONS

5. CONCLUSIONS

De l'estudi de les aigües depurades de la indústria vinícola Miguel Torres S. A., durant el període estudiat (gener-març 2006), que inclou les aigües residuals del procés d'obtenció del brandi, s'ha arribat a les següents conclusions:

- Per l'efluent de la depuradora s'ha obtingut una bona correlació lineal entre els paràmetres DQO i TOC, mentre que per les MES i terbolesa el model obtingut té més limitacions. Per l'efluent del llacunatge s'ha obtingut una acceptable correlació lineal entre els paràmetres DQO i TOC i una bona correlació entre les MES i la terbolesa.
- Respecte al criteri de decisió d'abocament a partir del TOC es proposa un valor que, amb una probabilitat del 95 %, asseguri que la DQO estimada serà igual o menor de 160 mg O₂/L (límit a llera pública). En el cas de l'efluent de depuradora aquest valor fixat és de 34 mg C/L, l'aplicació d'aquest valor sobre les dades obtingudes comporta un error del 2,27% i un 71% dels abocaments permesos a llera, que es considera un resultat molt bo ja que permet actuar amb una elevada seguretat. Referent a l'efluent del llacunatge terciari, el valor fixat de TOC és de 30 mg C/L, l'error obtingut sobre les dades experimentals és de 6,97 % i permet un 67 % d'abocaments a llera. L'augment de l'error en aquest efluent és coherent amb les limitacions que presenta el model lineal emprat, i suggereix un seguiment de l'estudi per millorar-lo.

6. BIBLIOGRAFIA

6. BIBLIOGRAFIA

- American Public Health Associations; American Water Works Association; Water Pollution Control Federation. Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. 17ª edició. Madrid. Díaz de Santos S.A. 1992. ISBN 84-7978-031-2.
- Chioetto, M. Organic load monitoring in a biological denitrification process, in a plastic fiber's chemical plant. Waste water analysis. State of the art. [Consulta: 3 abril de 2006]. Disponible a: <www.stateoftheart.it/toc_e_2.htm>
- Crivillé, A; Mata-Alvarez, J. Problemática de las aguas residuales. La industria vitícola en Catalunya. Tecnología del agua, abril 1995, nº 137.
- Dikanov, P [et al.]. Stauts on winery's effluents in Bulgaria. Congrès international sur le traitement des effluents vinicoles. França. 1994. 20-22 juny (Narbonne) i 23-24 juny (Epernaux).
- Fadini P.S.; Wilson F. J; Guimarães J. R. Evaluation of Organic Load Measurement Techniques in a Sewage and Waste Stabilisation Pond. Sociedad brasileira de química. 2004. Vol. 15, nº 1, pàgines 131-135. [Consulta: 28 de març de 2006]. Disponible a: <http://jbcs.sbq.org.br/jbcs/2004/vol15_n1/19-152-02.pdf>.
- Font, J. Tècniques analítiques usuals d'aigües residuals. Curs de Medi Ambiental de l'Escola Universitària d'enginyeria tècnica industrial d'Igualada. 1993. ISBN 84-600-8336-5.
- INCAVI. Sector de la vinya i el vi a Catalunya. [Consulta: 4 abril de 2006]. Disponible a: <<http://www.gwncat.net/darp/c/incavi/docpral/cinc0310.htm>>
- Martí, J. F. Característiques de les aigües residuals. Paràmetres i origen de la contaminació. Curs de Medi Ambiental de l'Escola Universitària d'enginyeria tècnica industrial d'Igualada. 1993. ISBN 84-600-8336-5.
- Metcalf & Eddy. Ingeniería de aguas residuales: tratamiento, vertidos y reutilización. Tercera edició. Madrid. McGraw-Hill. 1995. ISBN 84-481-1607-0.

- Müller, D; Heil, M. Distribution of winery wastewater on land; investigation on ecotoxicology. Congrès international sur le traitement des effluents vinicoles. França. Cemagref editions. 1998. 5-7 maig (Bordeux). ISBN 2-85362-496-X.
- Ramalho, R. S. Tratamiento de aguas residuales. 2ª edició. Barcelona. Reverté S. A, 1991. ISBN 84-291-7975-5.
- Ras, A. Estadística aplicada per a enginyeria. Primera edició. Barcelona. Edicions: UPC, 1993. ISBN 84- 7653-284-9.
- Tomassone, R. Comment interpréter les résultats d'une régression linéaire? Institut Technique des Céréales et des Fourrages (ITCF), 1987. ISBN 2-86492-057-3.
- Universidad Pablo de Olavide, Sevilla. Departament de física i química. Tema 3: Técnicas de análisis químicos. [Consulta: 3 abril de 2006]. Disponible a: www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/Tema3aTAQ0506color.pdf
- Urikaga, A; Fuentes de las, L; Acliu, M. Valorización de efluentes de bodega. Alimentación, equipos y tecnología, juny 2000. nº 5, pàgines 171-177.
- Viaud, M. N. [et al.]. Caractérisation des effluents vinicoles champenois. Congrès international sur le traitement des effluents vinicoles. França. Cemagref editions. 1998. 5-7 maig (Bordeux). ISBN 2-85362-496-X.

ANNEXES

ÍNDEX

A1: Resultats obtinguts	1
Efluent de depuradora	1
Efluent de llacunatge terciari	4
 A2: PNT	 9
Demanda Química d'Oxigen	9
Carboni Orgànic Total	17

Resultats obtinguts en la sortida de la depuradora.

set	dia	nº	mes	hora	Blanc D	Blanc SD	M (0,1)	V SAF (ml)	dilució	DQO (ppm)	TOC (ppm)	DQO/TOC	Pèrdua	M0	V (ml)	M1	MES (ppm)	NTU	MES/NTU	vinots
1	dm	24	1	1	1,38	1,43	0,10490	1,27	2	73,8	16,88	4,37	0,6	128,3	30	129,9	73,3	13,7	5,4	30
1	dm	24	1	2	1,39	1,43	0,10490	1,33	2	40,3	17,54	2,30	0,4	127,4	35	128,5	42,9	6,8	6,3	30
1	d,	24	1	3	1,38	1,43	0,10490	1,2	2	120,8	16,66	7,25	0,6	126,9	45	128,8	55,6	19,3	2,9	30
1	dm	24	1	4	1,38	1,43	0,10490	1,29	2	60,4	15,28	3,96	0,6	126,3	50	127,8	42,0	12,2	3,4	30
1	dc	25	1	2	1,39	1,43	0,10490	1,29	2	67,1	21,44	3,13	0,4	127,8	50	129,3	38,0	11,7	3,2	30
1	dc	25	1	3	1,39	1,43	0,10490	1,28	2	73,8	17,89	4,13	0,4	127,2	50	128,8	40,0	11,8	3,4	30
1	dc	25	1	4	1,39	1,43	0,10490	1,28	2	73,8	18,94	3,90	0,4	126,7	50	128,1	36,0	9,3	3,9	30
1	dv	27	1	1	1,41	1,5	0,10000	1,24	2	108,8	17,98	6,05	0,3	127,7	50	129,4	40,0	9,8	4,1	
1	dv	27	1	2	1,41	1,5	0,10000	1,24	2	108,8	17,69	6,15	0,3	126,6	50	128,0	34,0	16,1	2,1	
1	dv	27	1	3	1,41	1,5	0,10000	1,28	2	83,2	17,82	4,67	0,3	126,2	50	128,4	50,0	16,8	3,0	
1	dv	27	1	4	1,41	1,5	0,10000	1,17	2	153,6	19,20	8,00	0,3	126,9	50	128,9	46,0	16,0	2,9	
2	dll	30	1	1	1,38	1,45	0,10345	1,25	2	86,1	23,93	3,60	0,4	125,8	50	128,2	56,0	19,6	2,9	60
2	dll	30	1	2	1,38	1,45	0,10345	1,16	2	145,7	30,23	4,82	0,4	125,8	50	128,3	58,0	30,4	1,9	60
2	dll	30	1	3	1,38	1,45	0,10345	1,16	2	145,7	25,82	5,64	0,4	125,6	50	128,9	74,0	41,5	1,8	60
2	dll	30	1	4	1,38	1,45	0,10345	1,16	2	145,7	24,74	5,89	0,4	126,5	50	130,2	82,0	45,1	1,8	60
2	dm	31	1	1	1,41	1,45	0,10345	1,21	2	132,4	32,89	4,03	0,2	126	50	128,5	54,0	23,3	2,3	30
2	dm	31	1	2	1,41	1,45	0,10345	1,14	2	178,8	41,44	4,31	0,2	126,1	50	129,4	70,0	24,0	2,9	30
2	dm	31	1	3	1,41	1,45	0,10345	1,09	2	211,9	40,24	5,27	0,2	127,6	50	130,7	66,0	22,6	2,9	30
2	dm	31	1	4	1,41	1,45	0,10345	1,1	2	205,2	40,29	5,09	0,2	126,5	50	130,0	74,0	23,4	3,2	30
2	dc	1	2	1	1,37	1,4	0,10714	1,01	2	246,9	57,16	4,32	0,8	127,2	50	131,8	108,0	49,9	2,2	30
2	dc	1	2	2	1,37	1,4	0,10714	0,9	2	322,3	69,71	4,62	0,8	127,7	50	131,2	86,0	41,7	2,1	30
2	dc	1	2	3	1,37	1,4	0,10714	0,89	2	329,1	71,26	4,62	0,8	129,1	50	132,5	84,0	46,7	1,8	30
2	dc	1	2	4	1,37	1,4	0,10714	0,91	2	315,4	75,72	4,17	0,8	128,4	50	132,5	98,0	28,8	3,4	30
2	dj	2	2	1	1,38	1,37	0,10949	0,95	2	301,3	81,24	3,71	0	129,1	50	133,0	78,0	45,5	1,7	30
2	dj	2	2	2	1,38	1,37	0,10949	0,93	2	315,3	77,74	4,06	0	127,5	50	131,2	74,0	46,2	1,6	30
2	dj	2	2	3	1,38	1,37	0,10949	1,05	2	231,2	65,35	3,54	0	126,6	50	129,1	50,0	53,6	0,9	30
2	dj	2	2	4	1,38	1,37	0,10949	0,96	2	294,3	67,73	4,35	0	127,4	50	131,2	76,0	49,7	1,5	30
2	dv	3	2	1	1,37	1,41	0,10638	0,71	5	1123,4	335,26	3,35	0,5	128	50	132,5	100,0	67,2	1,5	90
2	dv	3	2	2	1,37	1,41	0,10638	0,73	5	1089,4	325,73	3,34	0,5	128	50	134,3	136,0	82,0	1,7	90
2	dv	3	2	3	1,37	1,41	0,10638	0,87	5	851,1	296,58	2,87	0,5	128,6	50	134,8	134,0	81,4	1,6	90
2	dv	3	2	4	1,37	1,41	0,10638	0,79	5	987,2	295,71	3,34	0,5	131,7	50	135,1	78,0	80,5	1,0	90

3	dll	6	2	2	1,41	1,38	0,10870	0,5825	5	1439,1	300,19	4,79	0,4	127,7	67	134,0	100,0	234,0	0,4	60
3	dll	6	2	3	1,41	1,38	0,10870	0,535	5	1521,7	297,78	5,11	0,4	127,5	67	133,4	94,0	129,0	0,7	60
3	dll	6	2	4	1,41	1,38	0,10870	0,895	5	895,7	296,94	3,02	0,4	129,5	67	134,3	77,6	205,0	0,4	60
3	dm	7	2	1	1,385	1,45	0,10345	1,255	5	215,2	61,24	3,51	0,5	128,5	100	132,5	45,0	22,5	2,0	90
3	dm	7	2	2	1,385	1,45	0,10345	1,305	5	132,4	59,90	2,21	0,5	127,4	100	131,0	41,0	22,2	1,8	90
3	dm	7	2	3	1,385	1,45	0,10345	1,305	5	132,4	57,67	2,30	0,5	127,5	100	131,4	44,0	27,5	1,6	90
3	dm	7	2	4	1,385	1,45	0,10345	1,28	5	173,8	58,42	2,97	0,5	127	100	131,0	45,0	26,8	1,7	90
4	dj	16	2	1	1,345	1,425	0,10526	1,135	2	141,5	49,90	2,84	0,5	127	100	131,0	45,0	20,1	2,2	60
4	dj	16	2	2	1,345	1,425	0,10526	1,13	2	144,8	51,70	2,80	0,5	126,7	100	130,0	38,0	18,8	2,0	60
4	dj	16	2	3	1,345	1,425	0,10526	1,075	2	181,9	47,68	3,81	0,5	127	100	130,1	36,0	19,0	1,9	60
4	dj	16	2	4	1,345	1,425	0,10526	1,125	2	148,2	46,50	3,19	0,5	127,8	100	131,0	37,0	19,4	1,9	60
4	dv	17	2	1	1,425	1,45	0,10345	1,1	2	215,2	50,08	4,30	0,4	126,7	100	131,7	54,0	33,3	1,6	60
4	dv	17	2	2	1,425	1,45	0,10345	1,135	2	192,0	49,68	3,86	0,4	126,2	100	130,4	46,0	28,7	1,6	60
4	dv	17	2	3	1,425	1,45	0,10345	1,105	2	211,9	46,49	4,56	0,4	127,7	100	132,6	53,0	35,6	1,5	60
4	dv	17	2	4	1,425	1,45	0,10345	1,135	2	192,0	45,60	4,21	0,4	127,5	100	132,2	51,0	34,6	1,5	60
5	dll	20	2	1	1,37	1,425	0,10526	1,19	2	121,3	40,75	2,98	0,5	127,9	100	131,2	38,0	20,8	1,8	60
5	dll	20	2	2	1,37	1,425	0,10526	1,21	2	107,8	36,69	2,94	0,5	127,5	100	130,6	36,0	17,0	2,1	60
5	dll	20	2	3	1,37	1,425	0,10526	1,13	2	161,7	35,64	4,54	0,5	128,7	100	131,4	32,0	15,9	2,0	60
5	dll	20	2	4	1,37	1,425	0,10526	1,13	2	161,7	34,76	4,65	0,5	128,8	100	132,2	39,0	16,8	2,3	60
5	dm	21	2	1	1,405	1,44	0,1042	1,23	2	116,7	32,12	3,63	0,3	126,5	100	130,0	38,0	14,4	2,6	30
5	dm	21	2	2	1,405	1,44	0,1042	1,23	2	116,7	32,36	3,61	0,3	126,9	100	130,1	35,0	25,7	1,4	30
5	dm	21	2	3	1,405	1,44	0,1042	1,205	2	133,3	32,58	4,09	0,3	125,6	100	129,1	38,0	21,2	1,8	30
5	dm	21	2	4	1,405	1,44	0,1042	1,22	2	123,3	31,42	3,93	0,3	126,8	100	130,9	44,0	21,6	2,0	30
5	dc	22	2	1	1,395	1,39	0,1079	1,245	2	103,6	33,73	3,07	0,6	127	100	130,6	42,0	16,3	2,6	60
5	dc	22	2	2	1,395	1,39	0,1079	1,24	2	107,1	34,01	3,15	0,6	125,9	100	129,5	42,0	24,8	1,7	60
5	dc	22	2	3	1,395	1,39	0,1079	1,14	2	176,1	31,83	5,53	0,6	125,9	100	131,4	61,0	39,4	1,5	60
5	dc	22	2	4	1,395	1,39	0,1079	1,235	2	110,5	32,12	3,44	0,6	126,7	100	130,3	42,0	20,2	2,1	60
5	dj	23	2	1	1,39	1,445	0,1038	1,18	2	139,5	31,44	4,44	0,3	127,8	100	131,1	36,0	14,0	2,6	60
5	dj	23	2	2	1,39	1,445	0,1038	1,19	2	132,9	32,30	4,11	0,3	129,2	100	133,2	43,0	18,7	2,3	60
5	dj	23	2	3	1,39	1,445	0,1038	1,17	2	146,2	29,47	4,96	0,3	129,5	100	132,2	30,0	16,0	1,9	60
5	dj	23	2	4	1,39	1,445	0,1038	1,185	2	136,2	31,41	4,34	0,3	128,1	100	132,1	43,0	18,1	2,4	60
5	dv	24	2	1	1,38	1,4	0,1071	1,23	2	102,9	31,62	3,25	0	127,5	100	131,2	37,0	21,7	1,7	30
5	dv	24	2	2	1,38	1,4	0,1071	1,255	2	85,7	32,91	2,60	0	127,9	100	131,6	37,0	26,0	1,4	30
5	dv	24	2	3	1,38	1,4	0,1071	1,275	2	72,0	32,99	2,18	0	128,2	100	132,2	40,0	21,7	1,8	30
5	dv	24	2	4	1,38	1,4	0,1071	1,24	2	96,0	31,13	3,08	0	128,8	100	132,1	33,0	17,3	1,9	30

6	dll	27	2	1	1,44	1,425	0,1053	1,305	2	90,9	26,54	3,43	0,4	126	100	129,1	35,0	15,5	2,3	60
6	dll	27	2	2	1,44	1,425	0,1053	1,315	2	84,2	23,68	3,56	0,4	128	100	130,5	29,0	12,8	2,3	60
6	dll	27	2	3	1,44	1,425	0,1053	1,27	2	114,5	23,46	4,88	0,4	127,5	100	130,8	37,0	14,4	2,6	60
6	dll	27	2	4	1,44	1,425	0,1053	1,295	2	97,7	23,09	4,23	0,4	128,1	100	130,9	32,0	12,3	2,6	60
6	dm	28	2	1	1,45	1,505	0,0997	1,36	2	57,4	25,08	2,29	0,5	130,6	100	132,3	22,0	14,2	1,5	60
6	dm	28	2	2	1,45	1,505	0,0997	1,4	2	31,9	24,76	1,29	0,5	130,1	100	132,7	31,0	9,6	3,2	60
6	dm	28	2	3	1,45	1,505	0,0997	1,36	2	57,4	23,81	2,41	0,5	127,2	100	129,7	30,0	9,6	3,1	60
6	dm	28	2	4	1,45	1,505	0,0997	1,33	2	76,5	24,81	3,09	0,5	127	100	129,8	33,0	9,5	3,5	60
6	dv	3	3	1	1,445	1,465	0,1024	1,22	2	147,4	33,80	4,36	0,5	127,8	100	137,3	100,0	51,3	1,9	60
6	dv	3	3	2	1,445	1,465	0,1024	1,21	2	154,0	33,43	4,61	0,5	126,8	100	134,3	80,0	47,7	1,7	60
6	dv	3	3	3	1,445	1,465	0,1024	1,245	2	131,1	31,20	4,20	0,5	125,7	100	131,2	60,0	32,8	1,8	60
6	dv	3	3	4	1,445	1,465	0,1024	1,265	2	118,0	30,74	3,84	0,5	127,9	100	133,1	57,0	26,5	2,2	60
7	dll	6	3	1	1,47	1,48	0,1014	1,315	2	100,5	24,24	4,15	0,5	128,8	100	133,3	50,0	21,5	2,3	60
7	dll	6	3	2	1,47	1,48	0,1014	1,335	2	87,6	24,90	3,52	0,5	129,8	100	134,1	48,0	23,2	2,1	60
7	dll	6	3	3	1,47	1,48	0,1014	1,285	2	120,0	23,57	5,09	0,5	128,1	100	133,0	54,0	21,2	2,5	60
7	dll	6	3	4	1,47	1,48	0,1014	1,29	2	116,8	23,92	4,88	0,5	127,8	100	132,7	54,0	26,2	2,1	60
7	dm	7	3	1	1,465	1,485	0,101	1,325	2	90,5	22,04	4,11	0,4	126	100	130,8	52,0	16,5	3,2	60
7	dm	7	3	2	1,465	1,485	0,101	1,32	2	93,7	22,16	4,23	0,4	126,1	100	130,6	49,0	23,3	2,1	60
7	dm	7	3	3	1,465	1,485	0,101	1,3	2	106,7	22,48	4,74	0,4	128,4	100	133,0	50,0	20,9	2,4	60
7	dm	7	3	4	1,465	1,485	0,101	1,335	2	84,0	21,61	3,89	0,4	127,1	100	132,1	54,0	23,8	2,3	60
7	dc	8	3	1	1,39	1,505	0,0997	1,34	2	31,9	21,48	1,48	0,3	127	100	131,4	47,0	20,9	2,2	60
7	dc	8	3	2	1,39	1,505	0,0997	1,235	2	98,9	22,13	4,47	0,3	126,5	100	130,4	42,0	18,5	2,3	60
7	dc	8	3	3	1,39	1,505	0,0997	1,305	2	54,2	22,98	2,36	0,3	126,3	100	131,0	50,0	24,9	2,0	60
7	dc	8	3	4	1,39	1,505	0,0997	1,29	2	63,8	20,80	3,07	0,3	127,8	100	132,4	49,0	21,1	2,3	60
7	dj	9	3	1	1,4575	1,53	0,098	1,3475	2	69,0	23,54	2,93	0,2	128,9	100	132,9	42,0	18,6	2,3	60
7	dj	9	3	2	1,4575	1,53	0,098	1,3375	2	75,3	21,58	3,49	0,2	128,9	100	132,5	38,0	20,4	1,9	60
7	dj	9	3	3	1,4575	1,53	0,098	1,2975	2	100,4	21,17	4,74	0,2	128	100	131,6	38,0	16,6	2,3	60
7	dj	9	3	4	1,4575	1,53	0,098	1,3	2	98,8	20,69	4,78	0,2	129,8	100	132,3	27,0	17,6	1,5	60
7	dv	10	3	1	1,475	1,46	0,1027	1,305	2	111,8	22,99	4,86	1,2	128,7	100	131,8	43,0	11,1	3,9	60
7	dv	10	3	2	1,475	1,46	0,1027	1,325	2	98,6	21,80	4,53	1,2	129,1	100	131,4	35,0	19,3	1,8	60
7	dv	10	3	3	1,475	1,46	0,1027	1,32	2	101,9	23,49	4,34	1,2	124,8	100	130,1	65,0	11,7	5,6	60
7	dv	10	3	4	1,475	1,46	0,1027	1,33	2	95,3	20,87	4,57	1,2	128,5	100	131,3	40,0	13,2	3,0	60
8	dll	13	3	1	1,46	1,435	0,1045	1,335	2	83,6	24,58	3,40	0,5	127,3	100	130,6	38,0	33,7	1,1	30
8	dll	13	3	2	1,46	1,435	0,1045	1,29	2	113,7	23,94	4,75	0,5	128,7	100	131,1	29,0	20,1	1,4	30
8	dll	13	3	3	1,46	1,435	0,1045	1,31	2	100,3	27,10	3,70	0,5	127,5	100	131,2	42,0	24,8	1,7	30

8	dll	13	3	4	1,46	1,435	0,1045	1,265	2	130,5	27,53	4,74	0,5	127,7	100	131,9	47,0	26,5	1,8	30
8	dc	15	3	1	1,45	1,52	0,0987	1,335	2	72,6	27,16	2,67	0,4	127,6	100	131,6	44,0	24,7	1,8	60
8	dc	15	3	2	1,45	1,52	0,0987	1,335	2	72,6	22,52	3,23	0,4	127,3	100	130,5	36,0	19,0	1,9	60
8	dc	15	3	3	1,45	1,52	0,0987	1,4	2	31,6	20,18	1,56	0,4	128,7	100	131,7	34,0	17,3	2,0	60
8	dc	15	3	4	1,45	1,52	0,0987	1,4	2	31,6	19,53	1,62	0,4	130,9	100	133,3	28,0	11,0	2,5	60
8	dj	16	3	3	1,475	1,505	0,0997	1,22	2	162,7	33,70	4,83	0	127	100	137,4	104,0	73,5	1,4	60
8	dv	17	3	1	1,475	1,43	0,1049	1,35	2	83,9	21,13	3,97	0,6	126,4	100	129,4	36,0	10,6	3,4	30
8	dv	17	3	2	1,475	1,43	0,1049	1,28	2	130,9	21,04	6,22	0,6	126,7	100	129,7	36,0	13,1	2,7	30
8	dv	17	3	3	1,475	1,43	0,1049	1,305	2	114,1	17,69	6,45	0,6	127,3	100	130,1	34,0	8,9	3,8	30
8	dv	17	3	4	1,475	1,43	0,1049	1,34	2	90,6	18,52	4,89	0,6	127,3	100	130,2	35,0	10,9	3,2	30
9	dll	20	3	1	1,46	1,515	0,099	1,39	2	44,4	15,96	2,78	0,4	127,2	100	129,7	29,0	110,0	0,3	90
9	dll	20	3	2	1,46	1,515	0,099	1,335	2	79,2	14,73	5,38	0,4	126,6	100	130,0	38,0	88,9	0,4	90
9	dll	20	3	3	1,46	1,515	0,099	1,32	2	88,7	14,63	6,07	0,4	126,6	100	130,4	42,0	80,0	0,5	90
9	dll	20	3	4	1,46	1,515	0,099	1,33	2	82,4	14,75	5,58	0,4	126,4	100	129,4	34,0	70,0	0,5	90
9	dm	21	3	1	1,45	1,435	0,1045	1,355	2	63,6	16,11	3,95	0,1	126,9	100	130,0	32,0	23,0	1,4	
9	dm	21	3	2	1,45	1,435	0,1045	1,345	2	70,2	15,42	4,56	0,1	126,4	100	129,2	29,0	8,8	3,3	
9	dm	21	3	3	1,45	1,435	0,1045	1,335	2	76,9	15,67	4,91	0,1	126,2	100	129,4	33,0	9,2	3,6	
9	dm	21	3	4	1,45	1,435	0,1045	1,355	2	63,6	15,58	4,08	0,1	128	100	131,1	32,0	7,5	4,2	
10	dc	30	3	1	1,525	1,51	0,0993	1,425	2	63,6	17,27	3,68	0,4	127	100	132,5	59,0	84,6	0,7	
10	dc	30	3	2	1,525	1,51	0,0993	1,43	2	60,4	14,94	4,04	0,4	127,6	100	130,8	36,0	61,2	0,6	
10	dc	30	3	3	1,525	1,51	0,0993	1,4	2	79,5	14,15	5,62	0,4	128,1	100	130,6	29,0	7,9	3,7	
10	dc	30	3	4	1,525	1,51	0,0993	1,41	2	73,1	13,80	5,30	0,4	127,7	100	130,0	27,0	27,2	1,0	

Resultats obtinguts per l'efluent de llacunatge terciari.

set	dia	nº	mes	hora	Blanc DIG	Blanc SD	M (0,1)	V SAF (ml)	dilució	DQO (ppm)	TOC (ppm)	DQO/TOC	Pèrdua	M0	V (mL)	M1	MES (ppm)	NTU	MES/NTU	vinots
1	dm	24	1	2	1,38	1,43	0,10490	1,24	2	94,0	18,96	5,0	0,6	126,5	50	129,3	68,0	25,5	2,7	30
1	dm	24	1	3	1,38	1,43	0,10490	1,22	2	107,4	19,79	5,4	0,6	126,4	50	129,2	68,0	24,8	2,7	30
1	dm	24	1	4	1,38	1,43	0,10490	1,25	2	87,3	17,38	5,0	0,6	126,6	50	129,2	64,0	24,8	2,6	30
1	dc	25	1	2	1,39	1,43	0,10490	1,24	2	100,7	16,95	5,9	0,4	126,5	50	128,9	56,0	19,5	2,9	30
1	dc	25	1	3	1,39	1,43	0,10490	1,26	2	87,3	14,53	6,0	0,4	126,6	50	129	56,0	20,1	2,8	30
1	dc	25	1	4	1,39	1,43	0,10490	1,23	2	107,4	16,31	6,6	0,4	126,9	50	129,4	58,0	20	2,9	30
1	dv	27	1	1	1,33	1,46	0,10274	1,28	2	32,9	20,68	1,6	0,3	126,2	50	128,4	50,0	24,5	2,0	
1	dv	27	1	2	1,33	1,46	0,10274	1,26	2	46,0	14,64	3,1	0,3	126	50	128,6	58,0	15,6	3,7	
1	dv	27	1	3	1,33	1,46	0,10274	1,25	2	52,6	16,07	3,3	0,3	126,4	50	128,9	56,0	11,2	5,0	
1	dv	27	1	4	1,33	1,46	0,10274	1,27	2	39,5	14,49	2,7	0,3	125,9	50	128,3	54,0	23,7	2,3	
2	dll	30	1	1	1,41	1,5	0,10000	1,13	2	179,2	20,78	8,6	0,3	127,1	50	132	104,0	25,5	4,1	60
2	dll	30	1	2	1,41	1,5	0,10000	1,07	2	217,6	21,06	10,3	0,3	127,7	50	133,1	114,0	65,6	1,7	60
2	dll	30	1	3	1,41	1,5	0,10000	1,17	2	153,6	19,00	8,1	0,3	127,8	50	132	90,0	39,4	2,3	60
2	dll	30	1	4	1,41	1,5	0,10000	1,13	2	179,2	21,00	8,5	0,3	128,4	50	133,8	114,0	51,1	2,2	60
2	dm	31	1	1	1,38	1,45	0,10345	1,14	2	158,9	19,80	8,0	0,4	127,4	50	131,2	84,0	39,2	2,1	30
2	dm	31	1	2	1,38	1,45	0,10345	1,14	2	158,9	19,80	8,0	0,4	127	50	130,4	76,0	37	2,1	30
2	dm	31	1	3	1,38	1,45	0,10345	1,12	2	172,1	18,40	9,4	0,4	127,1	50	130,8	82,0	38,1	2,2	30
2	dm	31	1	4	1,38	1,45	0,10345	1,21	2	112,6	18,77	6,0	0,4	128,2	50	130,8	60,0	38,9	1,5	30
2	dc	1	2	1	1,41	1,45	0,10345	1,2	2	139,0	17,62	7,9	0,2	127,7	50	130,7	64,0	34,9	1,8	30
2	dc	1	2	2	1,41	1,45	0,10345	1,18	2	152,3	17,62	8,6	0,2	128	50	131	64,0	35,5	1,8	30
2	dc	1	2	3	1,41	1,45	0,10345	1,18	2	152,3	19,64	7,8	0,2	128,8	50	130,7	42,0	35,7	1,2	30
2	dc	1	2	4	1,41	1,45	0,10345	1,2	2	139,0	17,15	8,1	0,2	128,5	50	131,6	66,0	35,9	1,8	30
2	dj	2	2	1	1,37	1,4	0,10714	1,2	2	116,6	18,35	6,4	0,8	127	50	131,2	100,0	40	2,5	30
2	dj	2	2	2	1,37	1,4	0,10714	1,2	2	116,6	18,11	6,4	0,8	129,1	50	133	94,0	43,9	2,1	30
2	dj	2	2	3	1,37	1,4	0,10714	1,18	2	130,3	18,21	7,2	0,8	126,8	50	130,7	94,0	36,2	2,6	30
2	dj	2	2	4	1,37	1,4	0,10714	1,18	2	130,3	19,91	6,5	0,8	126,5	50	130,4	94,0	45,2	2,1	30
2	dv	3	2	1	1,38	1,37	0,10949	1,16	2	154,2	68,28	2,3	0	127,1	50	130,8	74,0	45,4	1,6	90
2	dv	3	2	2	1,38	1,37	0,10949	1,14	2	168,2	25,52	6,6	0	127,8	50	131,5	74,0	41,8	1,8	90
2	dv	3	2	3	1,38	1,37	0,10949	1,18	2	140,1	21,26	6,6	0	126,8	50	130,8	80,0	46	1,7	90
2	dv	3	2	4	1,38	1,37	0,10949	1,2	2	126,1	23,47	5,4	0	127,9	50	131,5	72,0	42,2	1,7	90
3	dll	6	2	1	1,41	1,38	0,10870	0,9425	2	325,2	72,69	4,5	0,4	127,6	67	132,5	79,1	46,5	1,7	60

3	dll	6	2	2	1,41	1,38	0,10870	0,9025	2	353,0	73,57	4,8	0,4	126,3	67	131,2	79,1	31,3	2,5	60
3	dll	6	2	3	1,41	1,38	0,10870	0,9025	2	353,0	77,94	4,5	0,4	126,6	67	131,2	74,6	49,7	1,5	60
3	dll	6	2	4	1,41	1,38	0,10870	0,9775	2	300,9	75,73	4,0	0,4	127	67	131,9	79,1	47,5	1,7	60
3	dm	7	2	1	1,385	1,45	0,10345	1,13	2	168,8	46,10	3,7	0,5	127,8	100	134,3	70,0	32,2	2,2	90
3	dm	7	2	2	1,385	1,45	0,10345	1,115	2	178,8	45,73	3,9	0,5	129,6	100	135,3	62,0	32	1,9	90
3	dm	7	2	3	1,385	1,45	0,10345	1,145	2	158,9	43,33	3,7	0,5	130,5	100	136,5	65,0	31,5	2,1	90
3	dm	7	2	4	1,385	1,45	0,10345	1,105	2	185,4	44,74	4,1	0,5	128,3	100	134,6	68,0	29,8	2,3	90
4	dm	14	2	1	1,385	1,47	0,10204	1,06	2	212,2	48,25	4,4	0,3	126,7	100	132,8	64,0	30	2,1	60
4	dm	14	2	2	1,385	1,47	0,10204	1,13	2	166,5	44,86	3,7	0,3	128,2	100	134,7	68,0	31,6	2,2	60
4	dm	14	2	4	1,385	1,47	0,10204	1,105	2	182,9	43,80	4,2	0,3	127,9	100	133,5	59,0	31,4	1,9	60
4	dj	16	2	1	1,345	1,425	0,10526	1,145	2	134,7	43,32	3,1	0,5	127,6	100	133,2	61,0	29,9	2,0	60
4	dj	16	2	2	1,345	1,425	0,10526	1,07	2	185,3	43,53	4,3	0,5	128,4	100	134	61,0	32,2	1,9	60
4	dj	16	2	3	1,345	1,425	0,10526	1,135	2	141,5	43,80	3,2	0,5	128,6	100	134,7	66,0	23	2,9	60
4	dj	16	2	4	1,345	1,425	0,10526	1,125	2	148,2	45,94	3,2	0,5	128,6	100	133	49,0	24	2,0	60
4	dv	17	2	1	1,425	1,45	0,10345	1,17	2	168,8	43,72	3,9	0,4	128,2	100	135,1	73,0	28,6	2,6	60
4	dv	17	2	2	1,425	1,45	0,10345	1,16	2	175,4	41,85	4,2	0,4	127,6	100	135,9	87,0	28,9	3,0	60
4	dv	17	2	3	1,425	1,45	0,10345	1,175	2	165,5	43,75	3,8	0,4	128,7	100	133,8	55,0	27,2	2,0	60
4	dv	17	2	4	1,425	1,45	0,10345	1,19	2	155,6	41,27	3,8	0,4	128,2	100	134,2	64,0	31,4	2,0	60
5	dll	20	2	1	1,37	1,425	0,10526	1,155	2	144,8	42,62	3,4	0,5	126,6	100	130,9	48,0	20,2	2,4	60
5	dll	20	2	2	1,37	1,425	0,10526	1,14	2	154,9	45,33	3,4	0,5	126,6	100	131,1	50,0	20,3	2,5	60
5	dll	20	2	3	1,37	1,425	0,10526	1,165	2	138,1	39,59	3,5	0,5	125,8	100	129,8	45,0	16,2	2,8	60
5	dll	20	2	4	1,37	1,425	0,10526	1,135	2	158,3	43,74	3,6	0,5	126,6	100	131	49,0	19,1	2,6	60
5	dm	21	2	1	1,405	1,44	0,10417	1,21	2	130,0	36,95	3,5	0,3	127,1	100	132	52,0	23	2,3	30
5	dm	21	2	2	1,405	1,44	0,10417	1,225	2	120,0	37,02	3,2	0,3	127,4	100	133,6	65,0	24,3	2,7	30
5	dm	21	2	3	1,405	1,44	0,10417	1,2	2	136,7	37,40	3,7	0,3	128,6	100	133,2	49,0	23,5	2,1	30
5	dm	21	2	4	1,405	1,44	0,10417	1,18	2	150,0	39,32	3,8	0,3	127,9	100	132,9	53,0	29,1	1,8	30
5	dc	22	2	1	1,395	1,39	0,10791	1,19	2	141,6	40,83	3,5	0,6	127,3	100	132,2	55,0	29,1	1,9	60
5	dc	22	2	2	1,395	1,39	0,10791	1,215	2	124,3	34,05	3,7	0,6	127,7	100	132,4	53,0	20,6	2,6	60
5	dc	22	2	3	1,395	1,39	0,10791	1,21	2	127,8	33,54	3,8	0,6	127,9	100	132,2	49,0	21	2,3	60
5	dc	22	2	4	1,395	1,39	0,10791	1,23	2	114,0	34,98	3,3	0,6	128,4	100	133,1	53,0	21,7	2,4	60
5	dj	23	2	1	1,39	1,445	0,10381	1,18	2	139,5	33,43	4,2	0,3	127,5	100	132,3	51,0	21,3	2,4	60
5	dj	23	2	2	1,39	1,445	0,10381	1,18	2	139,5	34,55	4,0	0,3	126,9	100	132,7	61,0	21	2,9	60
5	dj	23	2	3	1,39	1,445	0,10381	1,155	2	156,1	45,22	3,5	0,3	126,3	100	131,7	57,0	14,7	3,9	60
5	dj	23	2	4	1,39	1,445	0,10381	1,2	2	126,2	36,26	3,5	0,3	126,5	100	131	48,0	10,2	4,7	60
5	dv	24	2	1	1,38	1,4	0,10714	1,25	2	89,1	28,33	3,1	0	126,6	100	132	54,0	27,1	2,0	30

5	dv	24	2	2	1,38	1,4	0,10714	1,255	2	85,7	21,12	4,1	0	126,5	100	132,5	60,0	25,5	2,4	30
5	dv	24	2	3	1,38	1,4	0,10714	1,265	2	78,9	27,75	2,8	0	126,1	100	132,1	60,0	25,9	2,3	30
5	dv	24	2	4	1,38	1,4	0,10714	1,245	2	92,6	29,83	3,1	0	126,9	100	133	61,0	29,4	2,1	30
6	dll	27	2	1	1,44	1,425	0,10526	1,27	2	114,5	23,76	4,8	0,4	127,7	100	131,3	40,0	17,6	2,3	60
6	dll	27	2	2	1,44	1,425	0,10526	1,305	2	90,9	28,30	3,2	0,4	127,9	100	131,9	44,0	20,2	2,2	60
6	dll	27	2	3	1,44	1,425	0,10526	1,28	2	107,8	26,37	4,1	0,4	130,3	100	132,9	30,0	18,6	1,6	60
6	dll	27	2	4	1,44	1,425	0,10526	1,29	2	101,1	27,16	3,7	0,4	132,8	100	136,7	43,0	20,3	2,1	60
6	dm	28	2	1	1,45	1,505	0,09967	1,32	2	82,9	24,89	3,3	0,5	127,3	100	131,4	46,0	14,1	3,3	60
6	dm	28	2	2	1,45	1,505	0,09967	1,3	2	95,7	26,81	3,6	0,5	127,9	100	130,4	30,0	32,2	0,9	60
6	dm	28	2	3	1,45	1,505	0,09967	1,335	2	73,4	26,04	2,8	0,5	128,3	100	131,8	40,0	35	1,1	60
6	dm	28	2	4	1,45	1,505	0,09967	1,33	2	76,5	26,83	2,9	0,5	127,3	100	129,2	24,0	51,2	0,5	60
6	dv	3	3	1	1,445	1,465	0,10239	1,27	2	114,7	26,17	4,4	0,5	127,7	100	132,2	50,0	20,1	2,5	60
6	dv	3	3	2	1,445	1,465	0,10239	1,32	2	81,9	26,59	3,1	0,5	126,7	100	130,6	44,0	24,3	1,8	60
6	dv	3	3	3	1,445	1,465	0,10239	1,29	2	101,6	27,79	3,7	0,5	128	100	132,9	54,0	26,5	2,0	60
6	dv	3	3	4	1,445	1,465	0,10239	1,29	2	101,6	27,42	3,7	0,5	127,9	100	131	36,0	42,1	0,9	60
7	dll	6	3	1	1,47	1,48	0,10135	1,315	2	100,5	26,18	3,8	0,5	127,7	100	132,4	52,0	24,2	2,1	60
7	dll	6	3	2	1,47	1,48	0,10135	1,28	2	123,2	30,52	4,0	0,5	127,3	100	132,7	59,0	25,7	2,3	60
7	dll	6	3	3	1,47	1,48	0,10135	1,29	2	116,8	33,27	3,5	0,5	127,7	100	133	58,0	24,5	2,4	60
7	dll	6	3	4	1,47	1,48	0,10135	1,315	2	100,5	31,25	3,2	0,5	127,3	100	132,2	54,0	25,2	2,1	60
7	dm	7	3	1	1,465	1,485	0,10101	1,31	2	100,2	29,93	3,3	0,4	127,6	100	132,4	52,0	25	2,1	60
7	dm	7	3	2	1,465	1,485	0,10101	1,29	2	113,1	31,56	3,6	0,4	127,8	100	132,3	49,0	27,9	1,8	60
7	dm	7	3	3	1,465	1,485	0,10101	1,295	2	109,9	26,50	4,1	0,4	127,7	100	132,5	52,0	23,4	2,2	60
7	dm	7	3	4	1,465	1,485	0,10101	1,275	2	122,8	27,88	4,4	0,4	130,7	100	135,7	54,0	19,6	2,8	60
7	dc	8	3	1	1,39	1,505	0,09967	1,285	2	67,0	27,50	2,4	0,3	127,8	100	132,5	50,0	17,5	2,9	60
7	dc	8	3	2	1,39	1,505	0,09967	1,29	2	63,8	29,05	2,2	0,3	127,1	100	132,4	56,0	25,7	2,2	60
7	dc	8	3	3	1,39	1,505	0,09967	1,335	2	35,1	28,69	1,2	0,3	128	100	133,2	55,0	23,5	2,3	60
7	dc	8	3	4	1,39	1,505	0,09967	1,3	2	57,4	32,09	1,8	0,3	128,6	100	133,7	54,0	32,2	1,7	60
7	dj	9	3	1	1,4575	1,53	0,09804	1,285	2	108,2	26,02	4,2	0,2	129,7	100	134,8	53,0	22,2	2,4	60
7	dj	9	3	2	1,4575	1,53	0,09804	1,26	2	123,9	25,91	4,8	0,2	127,2	100	132,3	53,0	22,9	2,3	60
7	dj	9	3	3	1,4575	1,53	0,09804	1,26	2	123,9	25,71	4,8	0,2	126,4	100	132,5	63,0	27,6	2,3	60
7	dj	9	3	4	1,4575	1,53	0,09804	1,245	2	133,3	25,81	5,2	0,2	126,7	100	132,6	61,0	26,9	2,3	60
7	dv	10	3	1	1,475	1,46	0,10274	1,26	2	141,4	24,46	5,8	1,2	127,8	100	134,7	81,0	29,8	2,7	60
7	dv	10	3	2	1,475	1,46	0,10274	1,32	2	101,9	24,72	4,1	1,2	127,4	100	134	78,0	30,4	2,6	60
7	dv	10	3	3	1,475	1,46	0,10274	1,3	2	115,1	26,86	4,3	1,2	129,3	100	135,9	78,0	32,2	2,4	60
7	dv	10	3	4	1,475	1,46	0,10274	1,305	2	111,8	25,35	4,4	1,2	127,5	100	134	77,0	21,2	3,6	60

8	dll	13	3	1	1,46	1,435	0,10453	1,275	2	123,8	21,71	5,7	0,5	127,3	100	134	72,0	32,8	2,2	30
8	dll	13	3	2	1,46	1,435	0,10453	1,26	2	133,8	23,10	5,8	0,5	129,4	100	135	61,0	34,3	1,8	30
8	dll	13	3	3	1,46	1,435	0,10453	1,26	2	133,8	25,67	5,2	0,5	129,2	100	134,5	58,0	31,5	1,8	30
8	dll	13	3	4	1,46	1,435	0,10453	1,27	2	127,1	25,02	5,1	0,5	129	100	136,1	76,0	40,8	1,9	30
8	dm	15	3	1	1,45	1,52	0,09868	1,325	2	78,9	29,48	2,7	0,4	128	100	133,9	63,0	30,6	2,1	60
8	dm	15	3	2	1,45	1,52	0,09868	1,285	2	104,2	28,60	3,6	0,4	128,3	100	135,3	74,0	57	1,3	60
8	dm	15	3	3	1,45	1,52	0,09868	1,315	2	85,3	27,29	3,1	0,4	127,1	100	135,1	84,0	50,4	1,7	60
8	dm	15	3	4	1,45	1,52	0,09868	1,23	2	138,9	25,32	5,5	0,4	126,7	100	136,2	99,0	55,3	1,8	60
8	dj	16	3	1	1,475	1,505	0,09967	1,24	2	149,9	26,61	5,6	0	127,2	100	135	78,0	49,2	1,6	60
8	dj	16	3	2	1,475	1,505	0,09967	1,32	2	98,9	26,83	3,7	0	129,1	100	136,8	77,0	44,4	1,7	60
8	dj	16	3	3	1,475	1,505	0,09967	1,285	2	121,2	27,50	4,4	0	130	100	137,7	77,0	45	1,7	60
8	dj	16	3	4	1,475	1,505	0,09967	1,24	2	149,9	24,71	6,1	0	128,9	100	138,9	100,0	57,4	1,7	60
8	dv	17	3	1	1,475	1,43	0,1049	1,23	2	164,5	26,26	6,3	0,6	129,1	100	135,3	68,0	38,9	1,7	60
8	dv	17	3	2	1,475	1,43	0,1049	1,215	2	174,5	25,01	7,0	0,6	128,3	100	136,4	87,0	46,1	1,9	60
8	dv	17	3	3	1,475	1,43	0,1049	1,24	2	157,8	31,53	5,0	0,6	128,5	100	136,7	88,0	46,4	1,9	60
8	dv	17	3	4	1,475	1,43	0,1049	1,19	2	191,3	40,05	4,8	0,6	128,5	100	138,8	109,0	62,8	1,7	60
9	dll	20	3	1	1,46	1,515	0,09901	1,315	2	91,9	25,45	3,6	0,4	129,2	100	134,7	59,0	63,2	0,9	90
9	dll	20	3	2	1,46	1,515	0,09901	1,265	2	123,6	30,26	4,1	0,4	127,7	100	138,9	116,0	113	1,0	90
9	dll	20	3	3	1,46	1,515	0,09901	1,26	2	126,7	32,46	3,9	0,4	127,6	100	141,3	141,0	75,9	1,9	90
9	dll	20	3	4	1,46	1,515	0,09901	1,24	2	139,4	33,81	4,1	0,4	127,9	100	139,3	118,0	109	1,1	90
9	dm	21	3	1	1,45	1,435	0,10453	1,325	2	83,6	22,64	3,7	0,1	127,8	100	139,3	116,0	59,2	2,0	
9	dm	21	3	2	1,45	1,435	0,10453	1,26	2	127,1	23,95	5,3	0,1	128,2	100	140,3	122,0	61,2	2,0	
9	dm	21	3	3	1,45	1,435	0,10453	1,28	2	113,7	23,97	4,7	0,1	127,3	100	138,5	113,0	57,4	2,0	
9	dm	21	3	4	1,45	1,435	0,10453	1,25	2	133,8	23,61	5,7	0,1	128,7	100	139,8	112,0	56,9	2,0	
10	dc	30	3	1	1,525	1,51	0,09934	1,15	2	238,4	77,14	3,1	0,4	128,5	100	140,9	128,0	87,2	1,5	
10	dc	30	3	2	1,525	1,51	0,09934	1,13	2	251,1	97,40	2,6	0,4	128,8	95	139,7	118,9	116	1,0	
10	dc	30	3	3	1,525	1,51	0,09934	1,09	2	276,6	100,01	2,8	0,4	129,6	70	141,3	172,9	173	1,0	
10	dc	30	3	4	1,525	1,51	0,09934	0,77	2	480,0	82,76	5,8	0,4	127,9	50	143,1	312,0	282	1,1	

ÍNDEX

1. APLICACIÓ.....	10
2. FONAMNET.....	10
3. REFERÈNCIES	10
4. EQUIPS	10
5. REACTIUS.....	11
5.1 Preparació	11
5.1.1. Dissolució de sulfat de plata en àcid sulfúric	11
5.1.2 Solució de dicromat potàsic	12
5.1.3 Solució de sulfat d'amoni ferros (SAF), patró per la titulació (0.10 M).....	12
5.1.4 Solució indicadora de ferroina	12
6. MÈTODE DE TREBALL	13
6.1 Preparació de les mostres	13
6.2 Digestió de les mostres	14
6.3 Valoració de les mostres	14
6.4 DQO Ràpida	15
6.5 Molaritat del SAF	15
6.6 Càlcul de resultats	15
7. CALIBRACIÓ DEL MÈTODE I DELS REACTIUS	16
7.1 Patrons	16
7.1.1 Material	16
7.1.2 Reactius	16
7.1.3 Mètode de treball	16
7.1.3.1 Preparació del patró de 250 ppm O ₂	15

1. APLICACIÓ

La demanda química d'oxigen és una mesura aproximada de la quantitat d'oxigen consumit per l'oxidació total d'una mostra d'aigua.

2. FONAMNET

Quan una mostra és digerida, l'ió cromat oxida el material de la demanda química d'oxigen de la mostra. Aquests resultats produeixen el canvi de crom en estat hexavalent (VI) a l'estat de trivalent (III).

La mostra es duu fins l'ebullició amb una quantitat coneguda de dicromat potàsic i d'un catalizador de plata, que en presència de sulfat de mercuri (II), combat en gran part les interferències que poden causar halurs presents en la mostra d'aigua. El sulfat de plata utilitzat ajuda a oxidar els compostos alifàtics de cadena lineal volàtils, ja que en aquests compostos orgànics volàtils estan presents en forma de vapor i no entren en contacte amb el líquid oxidant. No obstant, el sulfat de plata reacciona amb el clor, el brom i el iode per produir precipitats oxidats tan sols parcialment.

En medi fortament acidificat per l'àcid sulfúric i durant un període de temps determinat, una part del dicromat és reduïda per les matèries oxidables presents en la mostra.

El dicromat que no ha reaccionat es determina amb sulfat d'amoni ferros per saber la quantitat de dicromat potàsic consumit i calcular la matèria orgànica oxidable en termes d'equivalent d'oxigen.

3. REFERÈNCIES

- American Public Health Associations, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation; "Métodos Normalizados para el Análisis de Aguas Potables y Residuales"; Díaz de Santos, 1992, 5-12 – 5-20

4. EQUIPS

- Tubs de digestió de borosilicat de 16×100 mm, amb taps de rosca folrrats amb TFE
- Bloc d'escalfament d'alumini fos (reactor Hach), que mantingui les mostres a 150°C (±2°C)
- Agitador magnètic

- 1 matrau d'1 L, un de 100 ml i un de 500 ml
- Dispensador automàtic de 10 ml
- Micropipeta d'1 ml a 5 ml
- Micropipeta de 0.1 ml a 1 ml
- Micropipeta de 0.01 ml a 0.1 ml
- Bureta aforada (amb capacitat graduada amb divisions de 0.02 ml)
- Pipeta Pasteur
- Erlenmeyer de 100 ml
- Balança analítica
- 1 probeta de 25 ml i una de 250 ml
- Estufa

5. REACTIUS

Els reactius es troben en el laboratori general

- Sulfat de mercuri II en pols
- Sulfat de plata
- Àcid sulfúric 96-98% concentrat en envàs de 2.5 litres
- Dicromat potàsic
- Àcid sulfúric diluït al 20% amb aigua bidestil·lada
- Sulfat de ferro II i d'amoni hexahidratat $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$
- 1,10 – fenantrolina monohidratada
- Sulfat de ferro II heptahidratat $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$
- Biftalat potàsic $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$

5.1 Preparació

5.1.1. Dissolució de sulfat de plata en àcid sulfúric

Es pesen 25.3 g de sulfat de plata (AgSO_4) i s'afegeixen en una ampolla de 2.5 litres d'àcid sulfúric (H_2SO_4 96-98%, $d=1.84$). S'introdueix l'agitador magnètic en la mescla i es deixa agitant durant 1 o 2 dies en el laboratori d'aigües.

5.1.2 Solució de dicromat potàsic

En primer lloc es seca el dicromat potàsic a 103°C durant 2 hores (utilitzar l'estufa).

En un matrau de 1000 ml s'afegeix:

- 500 ml de aigua bidestil·lada
- 4.913 g del dicromat potàsic, previament assecat
- Afegir 33.3 g de sulfat de mercuri II (HgSO_4). Aquesta sal és molt difícil de dissoldre, però el pas següent ens ajudarà a la completa dissolució
- Afegir 167 ml de àcid sulfúric (96-98%)
- Agitar fins la completa dissolució i una bona homogeneització. Deixar refredar a temperatura ambient
- Enrasar el matrau a 1000 ml amb aigua bidestil·lada

Aquesta solució s'ha de guardar a la nevera del laboratori d'aigües.

5.1.3 Solució de sulfat d'amoni ferros (SAF), patró per la titulació (0.10 M)

En un matrau de 1000 ml:

- Dissoldre 39.2 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ en aigua destil·lada
- Afegir 20 ml d' H_2SO_4 concentrat
- Deixar refredar a temperatura ambient
- Enrasar fins 1000 ml amb aigua destil·lada

Aquesta solució es conserva a la nevera del laboratori d'aigües.

5.1.4 Solució indicadora de ferroina

En un matrau de 100 ml:

- Pesar 1.485 g de 1,10 – fenantrolina monohidratada en una balança Mettler AE166

- Pesar 695 mg de $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$
- Posar la fenantrolina i el sulfat de ferro en el matrau de 100 ml
- Posar el matrau sobre l'agitador magnètic
- Afegir aigua bidestil·lada i un iman per la correcta dissolució de la fenantrolina i el sulfat de ferro
- Enrasar fins els 100 ml amb aigua bidestil·lada mentre s'agita

Aquesta solució es conserva a la nevera del laboratori d'aigües.

6. MÈTODE DE TREBALL

6.1 Preparació de les mostres

Es recomana realitzar l'anàlisi **per duplicat** per detectar possibles errors.

Es poden preparar tubs amb els 3.5 ml de solució sulfúrica i 1.5 ml de la solució de dicromat i tenir-los emmagatzemats per el seu ús. Tenen, en aquest cas, una caducitat de tres mesos i necessiten condicions de foscor.

En cada tub s'hi posa 7.5 ml de líquid amb les següents proporcions:

- 3.5 ml de solució sulfúrica
- 1.5 ml de la solució de dicromat
- 2.5 ml que inclouen el volum de mostra a analitzar junt amb el volum d'aigua bidestil·lada en proporcions segons dilució^(*)

(*) A l'hora d'afegir el volum de mostra a analitzar, s'ha de tenir en compte que s'ha de diluir segons el tipus de mostra:

	Aigua bidestil·lada (ml)	Mostra (ml)
Blanc	2.5	---
1/2	1.25	1.25
1/4	1.875	0.625
1/5	2	0.5
1/10	2.25	0.25

1/20	2.375	0.125
1/40	2.4375	0.0625
1/50	2.45	0.05
1/100	2.475	0.025

Pel blanc, s'han de preparar 4 tubs, 2 d'ells els posarem al reactor Hach (blanc digerit) i els altres 2 els deixarem a temperatura ambient fins el moment de la valoració (blanc sense digerir).

S'agita el contingut del tub fins que queda ben mesclat (actuar amb precaució a l'hora de mesclar per la nostra seguretat i per evitar errors en el resultat), i es posen els tubs a digerir en el reactor Hach (150°C durant 2 hores).

6.2 Digestió de les mostres

Posta en marxa del reactor Hach:

- botó de l'esquerra en posició "timer"
- botó de la dreta en posició "150°C"
- posar el temporitzador en sentit de les agulles del rellotge en posició "120 min"
- comprobar que s'encén l'indicador de "heating"
- quan l'indicador de temps finalitzi el programa farà un soroll d'avís
- retirar els tubs amb precaució de no cremar-nos i posar-los en una gradeta
- deixar refredar els tubs a temperatura ambient

Un cop refredats, valorar amb la solució de sulfat de ferro II i amoni (SAF).

6.3 Valoració de les mostres

- Passar el contingut del tub a un matrau erlenmeyer de 100 ml
- Afegir aigua bidestil·lada al tub per recollir possibles precipitats que s'hagin format durant la digestió

- Afegir una o dues gotes de solució indicadora de ferroina i agitar a continuació
- Titular amb la solució SAF fins aconseguir una coloració roja-marró estable
- Anotar el volum de SAF utilitzat
- Tirar el contingut de l'ermeneyer de 100 ml en el depòsit adequat
- Utilitzar aigua bidestil·lada per netejar estris entre mostres

6.4 DQO Ràpida

En cas de necessitar els resultats ràpidament es pot realitzar una **DQO ràpida**, que consisteix en col·locar els tubs de digestió en el reactor, i un cop el bloc arriba a 150 °C, retirar-los i deixar-los refredar. S'ha de tenir en compte que el resultat obtingut és aproximat, ja que no aconseguim oxidar tota la mostra.

6.5 Molaritat del SAF

S'ha d'estandaritzar la solució cada cop que s'hagin de titular mostres d'aigua mitjançant un blanc preparat amb el mateix volum d'aigua bidestil·lada que de mostra (2,5 ml). D'aquesta titulació, calculems la molaritat de la solució SAF:

$$\text{Molaritat del SAF} = \frac{\text{Volum de la solució de digestió (K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{) (1.5 ml)}}{\text{Volum de SAF utilitzat en titulació d'un blanc sense digerir (ml)}} \times 0.10 =$$

6.6 Càlcul de resultats

Per calcular les concentracions de les mostres analitzades, apliquem la següent equació:

$$\text{DQO (mg de O}_2\text{/l)} = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{ml de mostra (2.5 ml)}}$$

on

A: ml de SAF usats pel blanc digerit

B: ml de SAF usats per la mostra

M: molaritat del SAF (0.1)

7. CALIBRACIÓ DEL MÈTODE I DELS REACTIUS

7.1 Patrons

Es prepara un patró de 250 ppm de O₂.

7.1.1 Material

- 1 matrau de 500 ml
- Balança amb una precisió mínima de ± 0.0005 g (AE 166 Mettler)
- Tubs de digestió borosilcats de 16×100 mm, amb taps de rosa folrats amb TFE (model kit Hach)

7.1.2 Reactius

- Biftalat potàsic (HOOC₆H₄COOK)

7.1.3 Mètode de treball

7.1.3.1 Preparació del patró de 250 ppm O₂

- Agafar matrau de 500 ml
- Netejar el matrau de 500 ml amb sulfúric al 20%
- Pesar 0.1064 g de biftalat potàsic (agafar una mica més per compensar la disminució produïda durant l'assecat)
- Assecat el biftalat potàsic a 105°C durant 2 hores (estufa ubicada al laboratori de sols)
- Afegir-ho al matrau de 500 ml i enrasar amb aigua bidestil·lada

ÍNDEX

1. APLICACIÓ.....	18
2. FONAMENT.....	18
3. EQUIP.....	18
4. MÈTODE DE TREBALL	18
4.1 Procediment off-line	18
4.2 Solució patró i reactiu.	20
4.3 Preparació de la solució patró i el reactiu.....	20
5. RECORREGUT DE LA MOSTRA	21
6. MANTENIMENT	21

1. APLICACIÓ

Determinació del carboni orgànic total de l'aigua de l'estació.

2. FONAMENT

Determina el contingut de matèria orgànica de l'aigua mitjançant la seva conversió a CO_2 a altes temperatures i en presència d'un catalitzador, el CO_2 generat es determina per espectrofotometria d'infraroig no dispersiu. Aquesta tècnica és especialment aplicable quan les concentracions de matèria orgànica són petites.

L'aparell pot mesurar el carboni total de la mostra, per eliminar el carboni inorgànic s'utilitza àcid clorhídric.

$$\text{TC} = \text{TOC} + \text{IC}$$

$$\text{TOC} = \cancel{\text{POC}} + \text{NPOC} \longrightarrow \text{TOC} = \text{NPOC}$$

$$\text{TC} = \text{NPOC}$$

El carboni inorgànic (IC) el s'elimina amb l'àcid clorhídric i els components purgables (POC) els podem considerar pràcticament zero, per tant el carboni orgànic total (TOC) és igual a els components no purgables (NPOC), i per tant podem dir que el TC que mesura la màquina és el TOC.

Per establir la relació entre la DQO i el TOC ho fem de la següent manera:

$$\text{DQO} = \text{TOC} \cdot x.$$

3. EQUIP

TOC-4100 de la casa Shimadzu.

4. MÈTODE DE TREBALL

4.1 Procediment off-line

- 1- Engegar l'aparell per l'interruptor blanc i gros situat al lateral dret.

- 2- Assegurar-se que la pressió de treball és superior a 200 Kp (indicador de pressió a l'interior de l'aparell). Si la bombona de gas s'ha acabat, s'ha d'anar a buscar, treure-li el precinte i connectar-la amb el manòmetre. En el nostre cas, el gas inert utilitzat per mantenir la pressió és aire sintètic; el flux d'aire ha de ser continu, ja que és la fase que ens arrossega el carboni a valorar, i el cabal d'aire ha de ser de 150 ml per minut.
- 3- Engegar l'interruptor del forn (petit, negre i al lateral dret) i esperar que arribi a una temperatura de 680 °C, per veure la temperatura del forn, apretar F4 (menú) i baixar amb el cursor fins a *monitor* i apretar l'*enter*. Quan la temperatura sigui constant, la llum de *ready*, situada damunt de la pantalla, s'encén de color vermell. Aquesta llum pot ser que s'apagui per les vibracions del terra, només s'encén quan tot és constant.
- 4- Fer la recta de calibració. Per fer-ho cal anar a la pantalla principal (F2 + F1) i pitjar el tercer botó, F3, on hi diu "CAL", i seleccionar la recta de calibració desitjada amb l'*enter*, la qual és assenyalada amb un asterisc (generalment la 2). Quan la tinguem seleccionada podem prémer l'*start*. L'aparell fa dues lectures; si són molt diferents, farà una tercera lectura.
- 5- Obrir la porta de l'aparell i col·locar el pot de mostra a baix a l'esquerra, introduir-hi el tubet número 1 i tancar la porta.
- 6- Des de la pantalla principal (*return*) prémer el segon botó, F2, on hi diu *off-line*.
- 7- Mitjançant les fletxes, seleccionar la segona opció, on diu *set specific meas condicions* i prémer l'*enter*.
- 8- Pitjar el primer botó, F1, on diu *next*.
- 9- *Next*.
- 10- *Start*.
- 11- Apareix una pantalla on en el marge superior dret s'indica l'estat de la mostra: *sparging*: barbotejar, *measuring*: lectura de la mostra, *washing*: neteja de conductes i *completed*: el procés ja s'ha completat.
A la part superior de la pantalla es veu l'àrea de cada lectura i els ppm que li corresponen, mentre que a la part inferior s'observa la mitjana, la desviació estàndard i el coeficient de variació.
- 12- En cas de voler aturar la lectura a mig procés, prémer l'*stop* i tot seguit l'F1.
- 13- En cas de voler bloquejar les tecles, prémer l'F2, i si es vol observar les corbes de les mostres, apretar F4, i per sortir-ne *return* (F1).
- 14- Si es vol fer la lectura d'una altra mostra, prémer *return* i seguir a partir del punt 6.

4.2 Solució patró i reactiu.

L'aparell consta de d'un patró que serveix per la calibració de l'aparell. Cada cop que s'engega l'aparell s'ha de fer una lectura de la solució patró, mentre que si funcionés *on-line* s'hauria de llegir la solució cada un cert temps, 5 dies per exemple.

La solució i el reactiu són:

- Solució d'hidrogen phtalat potàssic.
- Solució d'àcid clorhídric 2 N.

4.3 Preparació de la solució patró i el reactiu.

- solució patró

Es pesen **2.125 g** d'hidrogen phtalat potàssic i es dissolen amb aigua bidestil·lada en un matrau aforat d'un litre de capacitat. Aquesta solució té una concentració de 1000 ppm, tot i que no és necessari que tingui aquesta concentració.

Aquest patró s'haurà de conservar a la nevera.

- solució àcid clorhídric 2 N

Aquesta solució es prepara a partir d'àcid clorhídric concentrat al 37%, i ho col·loquem en el recipient de 2 litres que hi ha dins l'aparell. S'ha de tenir en compte que aquesta solució es degrada amb el temps i ja no té la mateixa efectivitat, per tant també s'haurà d'anar renovant cada cert temps (quan els resultats siguin estranys). Els càlculs són els següents:

$$\begin{array}{ccccccc}
 & 2 \text{ eq HCl} & 36.46 \text{ g HCl} & 100 \text{ g dis.con} & 1 \text{ mL à.conc} & & \\
 2 \text{ L dis. diluïda} & \times \frac{\text{-----}}{1 \text{ L dis.dil}} & \times \frac{\text{-----}}{1 \text{ eq HCL}} & \times \frac{\text{-----}}{37 \text{ g HCl}} & \times \frac{\text{-----}}{1.19 \text{ g à.conc}} & &
 \end{array}$$

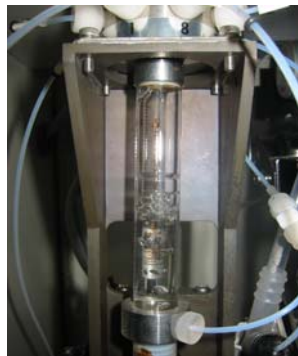
= **331.22ml** d'àcid clorhídric concentrat a enrasar en el recipient de 2 L.

5. RECORREGUT DE LA MOSTRA

- La mostra és presa per la vàlvula de 8 ports, n'agafa un volum de 20 μL i s'introdueixen a la xeringa.
- En la xeringa s'introdueixen 75 μL d'HCl i està 2 minuts barbotejant per eliminar el carboni inorgànic.
- Tot seguit passa per l'absorbidor de CO_2 (previ a un filtre de pols) i seguidament per l'humificador, en el qual l'aigua destil·lada que conté s'ha de situar entre els dos nivells assenyalats.
- A continuació entra al forn, on entre la temperatura de 680 $^{\circ}\text{C}$ i el catalitzador de platí cremem la mostra i a sota és recull el condensat en l'*scrubber* on el gas s'expandeix.
- Tot seguit passa per l'halogen scrubber type-B on es suprimeix metalls com bromurs, iodurs, fluorurs i a més a més clorurs i després passa per un deshumificador.
- A partir d'aquí ja passa a la lectura, on primer passarà per l'halogen scrubber, un tub on capturarà els al·lògens, així no alterem el resultat.
- Just després d'aquest captador hi trobem un filtre de pols per no embrutar el lector i alterar el resultat. La lectura es fa al detector de CO_2 que funciona per infraroig.

6. MANTENIMENT

Xeringa: cal comprovar que el tefló està en bon estat i no deixa passar la mostra cap avall de la xeringa. És molt important, perquè si no, no estem valorant els 20 μL de la mostra. El canvi de tefló depèn del grau d'activitat de l'aparell, i per anar bé cal tenir un parell de recanvis. Cada cop que es canvi la xeringa s'ha de regular-ne el zero.



Arandel·les: aquestes arandel·les es troben al port de la part superior del forn, per on entra la mostra. La primera arandel·la, de color blanc, serveix per evitar el fregament entre l'inici del forn i el port que introdueix la mostra; la segona arandel·la, de color negre, fa la funció de segellar i evitar la filtració d'aire.

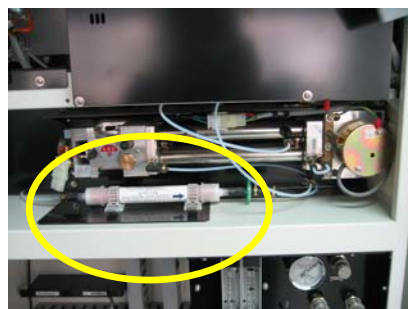
El recanvi és aproximadament un cop a l'any.



Catalitzador: són boletes de platí que ens permeten cremar la mostra a 680 °C. Cal que l'alçada del catalitzador en el tub de combustió (de quars, i per tant el poden afectar sals agressives) sigui d'11 cm aproximadament per tenir prou superfície d'intercanvi per cremar la mostra. El seu deteriorament depèn del grau d'utilització de l'aparell, i detectem que l'hem de canviar per la incoherència dels resultats.



Al·logen scubber: la segona "trampa" s'ha de canviar cada 6 mesos per protegir el lector (just a la sortida hi ha un filtre de pols, protegit per una tapa de plàstic verd; s'ha de canviar un cop l'any). Exteriorment, quan està obsolet, es pot apreciar el color fosc, tot i que en molts casos enfosqueix per dins a causa d'algun poro al metall i per fora es veu en perfecte estat. S'ha de vigilar i no refiar-se de l'absència de color fosc.



HCl: l'àcid clorhídric que ens serveix per acidificar la mostra i eliminar el carboni inorgànic ha de tenir una concentració 2N i es troba en un recipient de 2 litres. Cal renovar-lo periòdicament, ja que si es deteriora els resultats poder ser erronis per la incorrecte eliminació de carboni inorgànic.



Solució patró: sempre que s'engegui l'aparell, abans de valorar les mostres, hem de calibrar-lo amb la solució patró que té una concentració de 1000 ppm.



Absorbidor de CO₂ de l'aire de purga: aquest recipient serveix per absorbir el CO₂ de l'aire sintètic que utilitzem per arrossegar el CO₂ orgànic produït per la combustió de la mostra. És aconsellable canviar-lo cada 2 mesos.

